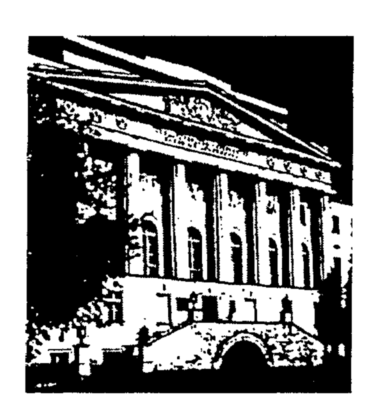
Серия

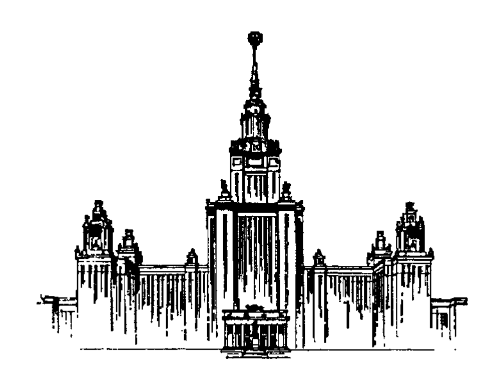
КЛАССИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТСКИЙ УЧЕБНИК

основана в 2002 году по инициативе ректора
МГУ им. М.В. Ломоносова
академика РАН В.А. Садовничего
и посвящена

250-летию
Московского университета



КЛАССИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТСКИЙ УЧЕБНИК



Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В 4-х частях

Часть 1

2-е издание

Допущено Министерством образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению и специальности «Химия»



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2005

УДК 547
ББК 24.2я73
Р31

Печатается
по решению Ученого совета
Московского университета

Рецензенты:
кафедра органической химии ТСХА (заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор В. Н. Дрозд); доктор химических наук, профессор Ю. И. Смушкевич; академик РАН Н. С. Зефиров

Реутов О. А.

Р31 Органическая химия. В 4-х частях. Ч. 1: Учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности «Химия» / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — 2-е изд. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. — 567 с.: ил. — (Классический университетский учебник)

ISBN 5-94774-110-5 (Ч. 1)
ISBN 5-94774-109-1

В учебнике систематически описаны органические соединения по классам, а также изложены основные теоретические положения органической химии. Строение и свойства органических соединений рассмотрены с позиций как теории электронных смещений, так и теории молекулярных орбиталей.

В первую часть вошли главы, посвященные теоретическим проблемам органической химии (теория атомных и молекулярных орбиталей, теория электронных смещений), а также химии алканов, алкенов, алкинов и диенов алифатических углеводородов.

Для студентов университетов и химико-технологических вузов, аспирантов и специалистов.

УДК 547
ББК 24.2я73

ISBN 5-94774-110-5 (Ч. 1)
ISBN 5-94774-109-1

Уважаемый читатель!

Вы открыли одну из замечательных книг, изданных в серии «Классический университетский учебник», посвященной 250-летию Московского университета. Серия включает свыше 150 учебников и учебных пособий, рекомендованных к изданию Учеными советами факультетов, редакционным советом серии и издаваемых к юбилею по решению Ученого совета МГУ.

Московский университет всегда славился своими профессорами и преподавателями, воспитавшими не одно поколение студентов, впоследствии внесших заметный вклад в развитие нашей страны, составивших гордость отечественной и мировой науки, культуры и образования.

Высокий уровень образования, которое дает Московский университет, в первую очередь обеспечивается высоким уровнем написанных выдающимися учеными и педагогами учебников и учебных пособий, в которых сочетаются как глубина, так и доступность излагаемого материала. В этих книгах аккумулируется бесценный опыт методики и методологии преподавания, который становится достоянием не только Московского университета, но и других университетов России и всего мира.

Издание серии «Классический университетский учебник» наглядно демонстрирует тот вклад, который вносит Московский университет в классическое университетское образование в нашей стране и, несомненно, служит его развитию.

Решение этой благородной задачи было бы невозможным без активной помощи со стороны издательств, принявших участие в издании книг серии «Классический университетский учебник». Мы расцениваем это как поддержку ими позиции, которую занимает Московский университет в вопросах науки и образования. Это служит также свидетельством того, что 250-летний юбилей Московского университета — выдающееся событие в жизни всей нашей страны, мирового образовательного сообщества.

Ректор Московского университета
академик РАН, профессор *В. А. Садовничий*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Светлой памяти
Нины Владимировны РЕУТОВОЙ,
Лидии Владимировны КУРЦ и
Марии Ивановны БУТИНОЙ
посвящается

ПРЕДИСЛОВИЕ

Органическая химия относится к числу молодых естественно-научных дисциплин и насчитывает немногим более полутораста лет своего развития с того чисто условно выбранного момента, когда Ф. Велер сумел превратить неорганическое вещество изоцианат аммония в органическое вещество мочевину. За этот короткий исторический промежуток времени органическая химия сумела войти в ряд наиболее развитых и стремительно развивающихся фундаментальных наук и накопить огромный фактический материал. Не менее 90% всех известных в настоящее время химических соединений являются органическими, и их число приближается к десяти миллионам. Интересно отметить, что химики-органики составляют более половины всех химиков, занятых научной и педагогической деятельностью. Органическая химия занимает доминирующее положение и в мировой химической индустрии, где ежегодно производятся тысячи органических продуктов.

Несмотря на то что органическая химия молода, она сама является прародительницей по крайней мере четырех чрезвычайно важных современных научных дисциплин: биоорганической химии, химии высокомолекулярных соединений (полимеров), фармакологической химии и промышленного органического синтеза. Новые науки «отпочковались» всего 40–50 лет назад в процессе развития органической химии и теперь развиваются совершенно самостоятельно, с успехом используя богатейший опыт органической химии и ее новейшие достижения в теоретической и практической областях. Среди «потомков» органической химии наиболее важное значение имеют также фармакологическая химия, поскольку подавляющее большинство лекарственных препаратов представляют собой сложные органические соединения, биотехнология и совре-

менная агрохимия (в связи с острым дефицитом продовольствия в слаборазвитых странах).

Что может дать студенту, аспиранту и начинающему ученому изучение органической химии? На этот трудный вопрос нет совершенно определенного ответа. Каждый может удовлетворить разные области своих интересов в соответствии с интеллектуальными запросами и возможностями. Одних эта наука привлечет дедуктивной логикой и теоретическими концепциями, касающимися механизмов разнообразных химических реакций, реакционной способности органических молекул и наиболее важной проблемы — связи химической структуры и реакционной способности. Все это можно объединить термином «физическая органическая химия». Другую группу студентов, аспирантов и молодых ученых могут привлечь вопросы строения органических соединений и связанные с этим проблемы. К их услугам разнообразные современные физико-химические методы: ЯМР-, ЭПР-, ИК- и УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия, а также квантовохимические расчетные методы. Однако общий интерес к органической химии всегда был связан с органическим синтезом, не только удовлетворяющим практические запросы, но и открывающим пути к получению сложных по строению молекул, соответствующих высочайшим требованиям химической эстетики.

В крупнотоннажной химической технологии большинство процессов в той или иной степени связано с органической химией. К их числу относятся производства современных сырьевых материалов, биотехнологические производства, получение материалов для оптической электроники, сенсорные технологии, получение суперпроводящих материалов (высшая критическая температура для органического суперпроводника составляет 29 К, тогда как для керамического неорганического материала на основе производных таллия — только 125 К).

В табл. 1 обобщены некоторые наиболее важные сферы применения органических соединений, и этот далеко не полный перечень дает вполне наглядное представление о роли и значении органической химии в современной жизни.

Органическая химия находится в постоянном развитии: ежегодно разрабатываются и предлагаются новые реагенты и методики, гораздо реже — новые реакции и, что очень важно, теоретические принципы совершенствуются.

Студенты или аспиранты должны постигать органическую химию не в статике, а в динамике ее развития.

Обычно при написании учебника по органической химии могут быть использованы два альтернативных принципа организации огромного фактического материала: первый — традиционный — по

Таблица 1

Сферы применения органических соединений

I. Химическая технология	
Полимеры	**Малые молекулы**
полиэтилен	топливо (бензин, керосин, мазут)
полистирол	красители, пигменты
тефлон	растворители
каучук	лекарственные препараты
искусственная шерсть	пестициды (инсектициды, гербициды)
нейлон	огнетушители, душистые вещества,
полиэфиры	детергенты, рефрижеренты
II. Физика	**III. Биология и биохимия**
термодинамика	белки и пептиды
энергетика	нуклеиновые кислоты
структура	углеводы
динамика	липиды
спектроскопия	стероиды
электропроводность	гормоны
квантовая механика	витамины
адсорбция	порфины и порфирины
фотохимия	ферменты
лазеры	
гели	

классам органических соединений в соответствии с функциональной группой и второй, основанный на механизме реакций. В современных учебниках для студентов первого года обучения, как правило, используется смешанный принцип, где наряду с рассмотрением классов органических соединений отдельные главы целиком посвящены наиболее фундаментальным механизмам органических реакций (замещения, отщепления и присоединения).

За последние десятилетия за рубежом было опубликовано несколько превосходных учебников по органической химии для студентов первого года обучения:

A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. Kosower. Introduction to organic chemistry. Macmillan Publishing Company. N. Y. 4-th Ed. 1992. 1256 p.

K. P. C. Vollhardt. Organic chemistry. W. H. Freeman and Co. N. Y., 1987. 1275 p.

J. McMurry. Organic chemistry. Brooks/Cole Publishing Company. Monterey; California, 1984. 1167 p.

L. G. Wade. Organic chemistry. Prentice-Hall. Inc. Englewood Cliffs. New Jersey, 1987. 1377 p.

T. W. Graham Solomons. Fundamentals of organic chemistry. John Wiley and Sons. N. Y., 1982. 827 p.

R. J. Fessenden, J. S. Fessenden. Organic chemistry. 4-th Ed. Brooks/Cole. California, 1990. 1137 p.

Все эти учебники однотипны по принципу построения, отличаются логикой и глубиной изложения, прекрасным иллюстративным материалом, обилием таблиц с описанием физико-химических свойств органических соединений, а также тщательным отбором экспериментальных данных; специальные разделы отведены биоорганической химии и биохимии и различным видам современной спектроскопии (УФ- и ИК-спектрам, спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии). К сожалению, ни один из этих учебников не переведен на русский язык.

Из вышедших на русском языке нам хотелось бы рекомендовать следующие:

А. Терней. Современная органическая химия. Т. 1, 2. — М.: Мир, 1981.

Дж. Робертс, М. Касерио. Основы органической химии. Т. 1, 2. — М.: Мир, 1968.

Наиболее острую проблему представляет собой создание современного учебника или учебного пособия, предназначенного для студентов старших курсов, аспирантов и начинающих самостоятельную научно-исследовательскую деятельность молодых ученых. В мировой научно-учебной литературе, по нашему мнению, имеются всего два учебных пособия этого уровня:

Ф. Кери, Р. Сандберг. Углубленный курс органической химии. Т. 1, 2. — М.: Химия, 1981 (новое, третье издание не было переведено: *F. A. Carey, R. J. Sandberg.* Advanced organic chemistry. Part «A» and «B». Plenum Press. N. Y.; L., 1990).

Дж. Марч. Органическая химия. Т. 1–4. — М.: Мир. 1987–1988[1].

Эти учебные пособия для углубленного изучения органической химии могут быть полезны аспирантам и молодым научным сотрудникам, но в первую очередь они предназначены для преподавателей с целью обновления, реорганизации и углубления собственных знаний.

Предлагаемый вниманию читателя учебник написан для студентов; в особенности он будет полезен старшекурсникам, аспирантам и молодым научным сотрудникам, избравшим органическую химию своей специальностью. Безусловно по нему смогут учиться и студенты первого года обучения по органической химии.

---

[1] Готовится к изданию перевод 5-го (последнего) издания этой книги: Смит М., Марч Дж. Органическая химия Марча: Пер. с англ. В 4-х томах. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005.

Мы старались придерживаться классического типа организации материала: в соответствии с классами органических соединений. Однако, учитывая специфику аспирантской подготовки, мы включили в книгу ряд глав, посвященных различным проблемам физической органической химии. Интерпретация данных по реакционной способности и механизмам реакций органических соединений проводится здесь на основе двух принципиально разных теорий: теории электронных смещений, что традиционно для всех учебников, и теории молекулярных орбиталей, которая игнорируется в подавляющем большинстве учебников и учебных пособий. Это составляет главное теоретическое отличие данной книги от всех других изданий учебного характера.

Другое важное отличие нашего учебника заключается в том, что мы включили несколько глав, посвященных металлоорганическим соединениям переходных металлов и их роли в современном катализе, теоретическим и синтетическим аспектам большой группы так называемых перициклических реакций, крупнотоннажному промышленному органическому синтезу и, что очень важно, стратегии современного органического синтеза. В специальных главах подробно и углубленно рассматриваются наиболее кардинальные проблемы физической органической химии: нуклеофильное и электрофильное замещение у насыщенного атома углерода и в ароматическом ряду, реакции элиминирования, а также целый спектр гомолитических реакций.

Учебник выходит в свет в четырех частях. В часть 1 вошли главы 1–7. Главы 1 и 2 целиком посвящены теоретическим проблемам органической химии. В них подробно рассматривается теория атомных и молекулярных орбиталей простых и сложных молекул, содержащих как π-, так и σ-связи. В главе 2 излагаются основные принципы теории электронных смещений, основанной на индуктивном и мезомерном эффектах различных группировок. В главе 3 рассматриваются кислотно-основные свойства органических соединений в растворе и в газовой фазе. Подробно анализируются C—H-, N—H- и O—H-кислотность и ее зависимость от структурных факторов и природы растворителя. В главах 4–7 рассматриваются свойства алканов, алкенов, алкинов и диенов углеводородов алифатического ряда. В главе 4 обсуждаются не только радикальные, но и ионные реакции алканов. В главах 5, 6 и 7 основное внимание сконцентрировано на реакциях электрофильного и гомолитического присоединения к кратным связям, присоединения карбенов, а также на реакциях окисления и гидроборирования; полимеризация ненасыщенных соединений и миграция кратной связи по углерод-углеродной цепи представлена в сжатой форме.

В часть 2 вошли главы 8–15. Глава 8 целиком посвящена стереохимии органических соединений, различным типам хиральности соединений углерода и методам разделения оптически активных соединений на энантиомеры. Здесь же подробно рассмотрена актуальная проблема органической химии — асимметрический синтез сложных молекул со строго определенным положением заместителей и функциональных групп у хирального атома углерода. В главе 9 собраны данные по одной из центральных проблем физической органической химии — механизмам замещения у насыщенного атома углерода; подробно и всесторонне обсуждаются моно- и бимолекулярный механизм замещения, понятие нуклеофильности и роль различного типа ионных пар в реакциях сольволиза. В главе 10 рассматриваются механизмы реакций элиминирования, включая важнейшие вопросы — направление и стереохимия элиминирования, причем особо обсуждаются конфигурации образующегося алкена, а также конкуренция процессов замещения и элиминирования. Глава 11 посвящена разнообразным реакциям спиртов, оксиранов, простых эфиров и их сернистых аналогов.

Блок глав 12–15 отведен современным концепциям ароматичности и реакционной способности ароматических соединений. В главе 12 рассматриваются теоретические основы концепции ароматичности для разнообразных моно- и полициклических ароматических углеводородов, катионов и анионов и их гетероаналогов. В главе 13 внимание целиком сосредоточено на разнообразной и хорошо изученной группе реакций электрофильного ароматического замещения. Глава 14 посвящена родственным процессам гомолитического замещения и в более широком смысле химии свободных радикалов. В главе 15 анализируются механизмы реакций нуклеофильного ароматического замещения (по непонятным причинам эта тема не включается в другие современные учебники, и нами, по-видимому, впервые в учебной литературе предпринята попытка рассмотреть этот важный раздел физической органической химии).

В часть 3 вошли главы 16–22. Главы 16–18 посвящены химии карбонильных соединений (химии альдегидов и кетонов — главы 16 и 17). Большинство реакций этих соединений собрано в главе 16, а химия енолят-ионов, самих енолов и разнообразные конденсации с их участием рассмотрены в главе 17. Глава 18 посвящена разнообразным реакциям карбоновых кислот и их производных. В главах 19 и 20 собраны все необходимые сведения по азотсодержащим органическим соединениям: аминам, нитро-, диазосоединениям и азидам, а в главе 21 — сведения по фенолам. В главе 22 приведен материал по химии циклоалканов и их производных; особое внимание уделено конформациям циклов и связи конформационного

состояния с реакционной способностью, а также аномерному эффекту и трансаннулярным реакциям в средних циклах.

В часть 4 вошли главы 23–29. Тесно связанные между собой главы 23 и 24 посвящены химии металлоорганических соединений непереходных металлов и подробному анализу механизма электрофильного замещения у насыщенного атома углерода (эта проблема отсутствует в современных курсах органической химии любого уровня обучения, несмотря на то что по работам последних 30 лет XX в. создана стройная теория электрофильного замещения у насыщенного атома углерода). Обширная глава 25 посвящена подробному описанию перициклических реакций, подчиняющихся концепции сохранения орбитальной симметрии. В главе 26 рассмотрен с общих позиций механизм разнообразных сигматропных перегруппировок, разбросанных по многим ранним главам. Особое положение занимает 27 глава, посвященная строению, синтезу и реакционной способности металлоорганических соединений переходных металлов. Важно, что здесь обсуждается интересный материал по гомогенному металлокомплексному катализу, реакциям гидрирования, метатезису алкенов и кросс-сочетанию на комплексах переходных металлов.

Две заключительные главы книги, как бы стоят особняком и не связаны с предыдущими главами. Тем не менее мы сочли целесообразным включить их в нашу книгу, поскольку здесь содержится очень важная информация (в ознакомительном плане) по промышленному органическому синтезу, а также по тактике и стратегии органического синтеза. Глава 28 посвящена крупнотоннажному производству наиболее ценных в практическом отношении органических соединений: этилена, пропилена, бутадиена, бензола, толуола, фенола, анилина и т. д., а также производству на их основе разнообразных полимеров, синтетических волокон, пластификаторов и других ценных материалов. В заключительной 29 главе, написанной по нашему предложению нашим коллегой В. П. Дядченко, излагается современная концепция тактики и стратегии синтеза сложных молекул на основе метода расчленения, выбора необходимых трансформов, ретронов и синтонов и способов связывания синтонов друг с другом.

Мы хотим предупредить читателя, что некоторые темы по тем или иным причинам не вошли в данный учебник. Это прежде всего относится к применению спектроскопических методов в органической химии. Специальные разделы или главы по УФ, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии имеются практически в каждом учебнике первого года обучения, и мы сочли возможным не включать их в наш учебник. Более глубокие знания по спектроско-

пии можно приобрести не из учебника по общему курсу органической химии, а из монографий или учебных пособий[1], посвященных тому или иному виду спектроскопии. Та же концепция была принята нами относительно биоорганической химии углеводов, липидов, пептидов, белков и нуклеиновых кислот, подробные сведения о которых можно найти в учебниках по биоорганической химии. Мы намеренно отказались от обсуждения гетероциклических соединений, что потребовало бы написания еще одного тома. Химия гетероциклических соединений превосходно изложена в монографии Дж. Джоуля и Г. Смита «Химия гетероциклических соединений» (Пер. с англ., 2-е изд. – М.: Мир, 2004).

Авторы с благодарностью примут критические замечания по любой из проблем, затронутых в учебнике. Мы считаем своим приятным долгом выразить признательность сотрудникам кафедры органической химии химического факультета МГУ за большую помощь при подготовке книги к печати.

КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ ПЕРВОГО ТОМА

Второе издание этой книги выходит в свет, когда, к сожалению, ушли из жизни двое из авторов, академик Олег Александрович Реутов и профессор Александр Леонидович Курц. Память о них остается и мы решили обойтись без траурных рамок. Коллеги никогда не забудут то время, когда в течение шести с половиной лет этот творческий коллектив с огромным увлечением работал над книгой, иногда по 12–16 часов в сутки, причем периоды вдохновения и энтузиазма всегда возвращались после упадка сил из-за больших перегрузок.

Скончался также первый рецензент этого учебника профессор Тимирязевской сельскохозяйственной академии Виктор Леонидович Дрозд.

Эти ученые внесли заметный вклад в развитие органической химии в России и в обучение студентов этой трудной, интереснейшей науке.

К. П. Бутин
М. Е. Иванова
Т. О. Реутова

Москва, 9 ноября 2004 г.

[1] См., например, Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.: ил.

Глава 1

АТОМНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ

Молекулы органических соединений образуются из атомов, расположенных в трехмерном пространстве. Разные атомы образуют разное число связей. Молекулы имеют определенное пространственное строение, которое называют *геометрией молекулы*. Особенности строения каждой конкретной молекулы, прочность связей между составляющими ее атомами объясняются теорией валентности. Основой современной теории валентности является квантовая теория, которая в настоящее время настолько развита, что с помощью ЭВМ можно правильно и достаточно точно предсказать строение небольших несложных молекул. К описанию молекул с позиций квантовой теории существует несколько подходов, однако наиболее широко применяется *теория молекулярных орбиталей* (сокращенно МО), поскольку именно она наиболее эффективна для понимания строения и реакционной способности органических молекул. В этой главе мы рассмотрим строение молекул в рамках теории МО, а в остальных главах применим эту теорию к про-

блемам реакционной способности, стереохимии и селективности в разнообразных органических реакциях. Мы увидим, что теорию молекулярных орбиталей во многих случаях можно успешно применять, пользуясь лишь легко воспринимаемыми «картинками», эскизами МО, почти не используя математический аппарат квантовой теории.

Описание строения молекул, естественно, начинается со строения атомов. Когда-то понятие атома было исключительно химической категорией. Но в XX в. физики «отняли» у химиков атом, обновили его квантовым содержанием, объяснили атомные спектры, изотопию, радиоактивность и другие экспериментальные наблюдения. В начале этой главы мы кратко рассмотрим физические основы теории атома, а затем перейдем к теории образования химической связи и молекулярным орбиталям простейших молекул.

1.1. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Ядро занимает лишь незначительную часть общего объема атома, хотя концентрирует почти всю массу атома. Вокруг ядра группируются электроны. Они вносят очень небольшой вклад в общую массу атома, но зато занимают большой объем и обусловливают размеры атома. Главная концепция современной теории микромира состоит в том, что в атомной шкале частицы и волны незаметно переходят друг в друга, т. е. частицы имеют свойства волн, а волны — свойства частиц. Несмотря на то что волновая природа фотонов (т. е. света) была установлена давно, почти никто до 1925 г. не принимал всерьез точку зрения, согласно которой вещество (например, электроны, атомы) подобно волне, а не корпускулярно. Но в 1925 г. Девиссон и Джермер открыли дифракцию (т. е. волновые свойства) электронов на кристаллической решетке. Опыт по дифракции, позднее проведенный с другими частицами, включая молекулярный водород, четко показал, что частицы имеют волновые свойства. В 1924 г. Л. де Бройль предположил, что любая частица, движущаяся с моментом количества движения p, должна иметь в некотором смысле длину волны, выражаемую как $\lambda = h/p$, где h — постоянная Планка. В 1926 г. Э. Шредингер предложил уравнение, которое применимо для любой системы (электрона, движущегося автомобиля и т. д.) и решением которого является волновая функция этой системы.

Можно сказать, что роль уравнения Шредингера в квантовой теории такая же, как роль уравнений Ньютона в классической механике: их часто называют «вдохновенными постулатами». Уравнения

Ньютона позволяют рассчитать траекторию частицы, а уравнение Шредингера — их волновую функцию.

Интерпретация волновой функции будет дана в следующем разделе, а пока остановимся на вопросе, почему *решение уравнения Шредингера называется* именно *волновой*, а не какой-либо иной функцией. Для этого напишем уравнение Шредингера для простейшего случая частицы, которая может свободно двигаться в одном измерении. Оно имеет вид

$$(-\hbar^2/2m)(d^2\psi/dx^2) + V\Psi = E\Psi,$$

где ψ — волновая функция; V — потенциальная энергия частицы в точке x; E — ее полная энергия (кинетическая плюс потенциальная); $\hbar$ («аш» перечеркнутая») — постоянная Планка, деленная на 2π; m — масса частицы. Предположим, что в какой-то области перемещения потенциальная энергия частицы равна нулю. Тогда в левой части уравнения Шредингера пропадет второй член и получится упрощенное уравнение, решением которого будет $\psi = \exp(ikx)$, где $k = \sqrt{2mE/\hbar}$. Но $\exp(ikx) = \cos kx + i\sin kx$, следовательно, $\psi = \cos kx + i\sin kx$. Поскольку $V = 0$, полная энергия E будет исключительно кинетической энергией частицы, которая связана с моментом количества движения соотношением $E = p^2/2m$, откуда $p = \sqrt{2mE}$. Сопоставление этой формулы с написанным выше выражением для k дает момент количества движения частицы $p = k\hbar$. Известно, что стандартная форма гармонической волны имеет вид $\cos(2\pi x/\lambda)$, а в выражение для волновой функции входит $\cos(kx)$. Следовательно, $\cos kx$ (или $\sin kx$) можно представить как волну с длиной $\lambda = 2\pi/k$. Комбинируя выражения для p и λ, получим соотношение де Бройля: $p = k\hbar = (2\pi/\lambda)(h/2\pi) = h/\lambda$. Таким образом, решение уравнения Шредингера сводится к волнам де Бройля, существование которых экспериментально доказано в опытах по дифракции вещества, поэтому оно и было названо волновой функцией.

Легко видеть, что если потенциальная энергия равна нулю, то длина волны частицы равна h/p. Когда потенциальная энергия отлична от нуля, но имеет постоянную величину, уравнение Шредингера превращается в $(-\hbar/2m)(d^2\psi/dx^2) = (E - V)\psi$, а решение снова имеет вид $\exp(ikx)$, но при этом $E = \hbar^2k^2/2m + V$. Использование соотношения $k = 2\pi/\lambda$ дает $\lambda = h/\sqrt{2m(E - V)}$. Из этого уравнения следует, что для постоянной полной энергии с ростом V величина $E - V$ уменьшается и поэтому длина волны растет до тех пор, пока не достигнет бесконечного значения при $E = V$. Но $(E - V)$ — это кинетическая энергия частицы. Следовательно, с понижением кинетической энергии длина волны

де Бройля растет и для состояния покоя достигает бесконечного значения. Анализ уравнения Шредингера, представляющего собой дифференциальное уравнение второго порядка, показывает, что оно имеет бесконечное число решений, т. е. энергия частицы E может принимать любые значения. Однако энергия квантована, поэтому некоторые решения необходимо обязательно исключить. Для этого сначала нужно придать физический смысл волновой функции ψ.

1.2. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФИЗИЧЕСКОГО СМЫСЛА ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ

Явного физического смысла решения (ψ) уравнения Шредингера не имеют. Смысл имеет квадрат волновой функции ψ^2. Интерпретация волновой функции ψ была дана М. Борном по аналогии с волновой оптикой, в которой квадрат амплитуды электромагнитной волны рассматривается как интенсивность электромагнитного излучения. В корпускулярной теории света интенсивность — это число имеющихся фотонов, т. е. интенсивное монохроматическое излучение соответствует большому числу фотонов (каждый с энергией $h\nu$), а малоинтенсивное — небольшому числу таких фотонов.

Аналогия для частиц состоит в том, что волновую функцию частицы можно рассматривать как амплитуду, квадрат которой есть вероятность обнаружить эту частицу в каждой точке пространства. Например, для электрона $\psi^2 dx$ — это величина, пропорциональная вероятности обнаружить электрон в бесконечно малом промежутке между x и $x + dx$; $\psi^2(r)d\tau$ — вероятность обнаружить электрон в бесконечно малом объеме пространства $d\tau$, расположенном на расстоянии r от центра координат (который обычно помещают в центре ядра). Вероятностная интерпретация волновой функции означает, что нельзя сказать в точности, где находится частица, например электрон. Можно говорить лишь о вероятности ее нахождения в различных областях пространства.

Лучше всего это проиллюстрировать на конкретном примере. Возьмем атом водорода в низшем (основном) состоянии. Для этого случая решение уравнения Шредингера приводит к волновой функции вида $\psi = (1/\pi a_0^3)^{1/2} \exp(-r/a_0)$, где $a_0 = 0{,}53$ Å — радиус Бора, r — расстояние от центра ядра. С помощью этого уравнения можно рассчитать, что вероятность (пропорциональная ψ^2) найти электрон внутри небольшой сферы объемом 1 пм^3 (около 1/100 объема атома) в точке, отстоящей на 0,5 Å от ядра, составляет 15% от вероятности найти электрон у самого ядра, а вероятность найти

электрон на расстоянии 1 мм от ядра столь мала ($10^{-2\cdot10^7}$), что ею можно полностью пренебречь. Однако конечная вероятность найти электрон даже в 1 км от ядра не равна нулю.

1.3. КВАНТОВАНИЕ

Любое свойство объекта, любое явление квантовано, все в мире квантовано, включая само пространство. В этом заключается основной принцип квантовой механики. Энергия объекта не может измениться на произвольную величину. Объект может обладать лишь определенными значениями энергии, и нельзя сделать так, чтобы он имел какую-то промежуточную энергию. Это, между прочим, и явилось причиной введения уравнения Шредингера, которое вместе с изложенной выше интерпретацией волновой функции успешно объясняет квантование энергии. В разделе 1.1 указывалось, что для согласия с принципом квантования некоторые из бесконечного числа решений уравнения Шредингера нужно исключить. Это можно сделать на основе вероятностной интерпретации волновой функции.

Ограничение на волновые функции можно наложить с помощью простого заключения, состоящего в том, что если $\psi^2 dx$ или $\psi^2 d\tau$ есть вероятность найти частицу в области dx или $d\tau$, то сумма таких вероятностей по всему пространству должна быть равна единице. Это следует из того, что частица, если она существует, определенно где-то находится, пусть даже она «размыта» по всей Вселенной. Таким образом, возникает *критерий полной вероятности* (по-иному его называют «*условие нормировки*»), который налагает жесткие ограничения на волновые функции, ибо ему удовлетворяют не все решения уравнения Шредингера, а только волновые функции, нормированные к единице, когда $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 dx = 1$ для одномерного движения или $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 d\tau = 1$ для трехмерного движения, где x — длина, а τ — объем.

Чтобы пояснить это, опять обратимся к атому водорода. В основном состоянии волновая функция пропорциональна $\exp(-r/a_0)$ (см. предыдущий раздел), т. е. спадает по экспоненциальному закону при удалении от ядра. Однако интегрируя по всему пространству, можно вычислить, что условию нормировки, т. е. критерию полной вероятности, удовлетворяют не любые коэффициенты пропорциональности A в уравнении $\psi = A\exp(-r/a_0)$, а только один (называемый нормировочным множителем N), $A = N = (1/\pi a_0^3)^{1/2}$, который и был использован в предыдущем разделе при расчетах вероятности найти электрон на разных расстояниях от ядра. При других значениях

A критерий полной вероятности не соблюдается и эти решения уравнения Шредингера неприемлемы. Если эти решения неприемлемы, их отбрасывают и тогда в уравнении Шредингера полная энергия E электрона в атоме водорода не может иметь значения, соответствующие этим неприемлемым решениям. Так мы приходим к квантованию и теперь должны заявить, что возможны только некоторые значения энергии электрона в атоме водорода, поскольку другие значения соответствуют неверным свойствам распределения электрона в пространстве.

1.4. АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

1.4.1. ОРБИТАЛИ АТОМА ВОДОРОДА

Когда рассматриваются волновые функции для электронов в отдельных атомах, эти функции называют *атомными орбиталями* (сокращенно АО). Экспериментальные доказательства существования атомных орбиталей можно получить из атомных спектров. Например, при электрическом разряде в газообразном водороде молекулы H_2 диссоциируют на атомы, а атомы испускают свет строго определенных частот, которые группируются сериями: в видимой области (так называемая серия Бальмера), ультрафиолетовой (серия Лаймана), инфракрасной (серия Пашена). Еще в доквантовый период было замечено, что все серии удовлетворяют простому уравнению $1/\lambda = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$, в котором λ — длина волны испускаемого света, R — постоянная Ридберга, n_1 и n_2 — *целые положительные числа*. Для серии Лаймана $n_1 = 1$, для серии Бальмера $n_1 = 2$, для серии Пашена $n_1 = 3$ (n_1 относится к первой линии серии). Для других линий в каждой серии $n_2 = n_1 + 1$ (для второй), $n_2 = n_1 + 2$ (для третьей), $n_2 = n_1 + 3$ (для четвертой) и т. д. Таким образом, налицо явный признак квантования частоты испускаемого света.

Атом водорода трехмерен, поэтому уравнение Шредингера должно включать кинетическую энергию во всех трех измерениях и будет иметь несколько более сложный вид, чем представленное в разделе 1.1 этой главы уравнение для одномерного движения. При его решении с наложением граничных условий, которые вытекают из вероятностной интерпретации волновой функции, были получены следующие выводы.

1. Необходимо принять, что существуют три безразмерных квантовых числа, которые обозначают символами n, l и m. Появление квантового числа n вызвано тем, что электрон может менять свое расстояние от ядра. Квантовые числа l и m связаны с угловым мо-

ментом количества движения электрона, который может вращаться вокруг ядра в трех измерениях. Число l характеризует величину углового момента, а число m — ориентацию углового момента в пространстве, так как угловой момент — векторная величина. Допустимыми значениями квантовых чисел, которые вытекают из граничных условий, являются $n = 1, 2, 3\ldots$;

$$l = 0, 1, 2 \ldots (n-1);$$
$$m = l, (l-1), (l-2) \ldots, -l.$$

2. Энергия электрона, вообще говоря, должна зависеть от всех трех квантовых чисел, или, по крайней мере, от двух, однако уникальной особенностью атома водорода (но не других атомов) является то, что энергия электрона зависит только от n. По этой причине n называется *главным квантовым числом*. (Так, для $n = 3$ l может принимать значения 0, 1 и 2, но энергия электрона остается постоянной.) Разрешенными энергиями будут энергии, имеющие вид $E_n = R/n^2$.

Спектр атомарного водорода теперь можно объяснить, предположив, что, как только электрон переходит из состояния с главным квантовым числом n_2 и энергией R/n_2^2 в состояние с главным квантовым числом n_1 и энергией R/n_1^2, он излучает разность энергий в виде фотона с энергией $h\nu$ и частотой ν. Согласно закону сохранения энергии, $h\nu = R/n_1^2 - R/n_2^2$, что в точности соответствует экспериментальным наблюдениям.

Атомные орбитали атома водорода имеют очень важное значение, так как они показывают, как распределен электрон (или электронная плотность) в пространстве. Амплитуда АО $\psi(r)$ различна в разных местах пространства, а вероятность нахождения электрона в некоторой бесконечно малой области $d\tau$ вокруг точки r составляет $[\psi(r)]^2 d\tau$. Пространственное распределение электрона можно изобразить путем указания величины $[\psi(r)]^2$ с помощью разной плотности штриховки на диаграмме. Распределение плотности в некоторых АО водорода представлено на рис. 1.1.

Орбиталь основного состояния атома водорода очень проста: она сферически симметрична и ее плотность экспоненциально спадает по мере удаления от ядра (с. 14). Следовательно, наиболее вероятно найти электрон около ядра, где ψ и, таким образом, ψ^2 максимальны. Это согласуется с представлением, что электрон для достижения наименьшей потенциальной энергии должен стремиться к ядру. Однако орбиталь не совсем «прижата» к ядру, а распространяется и на области, достаточно удаленные от него. Такая ситуация возникает вследствие того, что большое значение имеет не только потенциальная, но и кинетическая энергия электрона. Последнюю

нельзя представить как кинетическую энергию движения по орбите вокруг ядра, которая приводит к появлению центробежной силы, удерживающей электрон вдали от ядра, поскольку угловой момент электрона в основном состоянии атома водорода равен нулю. (При $n = 1$ может быть только одно квантовое число величины углового момента: $l = 0$, и, следовательно, величина углового момента $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$ равна нулю.) Таким образом, в классическом понимании электрон в основном состоянии атома водорода как бы не вращается вокруг ядра, а просто качается вдоль радиуса. С этим и связана его кинетическая энергия. С точки зрения квантовой теории кинетическая энергия электрона связана с длиной волны электрона, распространяющейся в радиальном направлении. Если орбиталь «поджимается» к ядру, длина волны в радиальном направлении неизбежно уменьшается и поэтому кинетическая энергия возрастает (разд. 1.1). Реальная орбиталь является результатом компромисса между умеренно низкой потенциальной энергией и умеренно высокой кинетической энергией. Ближе к ядру электронная плотность выше, но она имеется и на удаленном от ядра расстоянии.

Все орбитали с нулевым угловым моментом называются *s*-орбиталями. *s*-Орбиталь низшей энергии ($n = 1$, $l = 0$, $m = 0$) называется 1*s*-орбиталью. Если $n = 2$ и $l = 0$, то это 2*s*-орбиталь. Ее энергия выше, чем энергия 1*s*-орбитали, по двум причинам. Во-первых, она имеет радиальный узел (рис. 1.2), представляющий собой сферическую поверхность, внутри и снаружи которой волновая функция имеет разные знаки, и на самой этой поверхности электронная плотность равна нулю. Появление узлов на любой орбитали повышает энергию электрона, занимающего эту орбиталь, и чем больше узлов, тем энергия орбитали выше. Это связано с тем, что с увеличением числа узлов длина волны электрона становится короче т. е. большее число полуволн приходится на одну и ту же область пространства и поэтому его кинетическая энергия возрастает. Во-вторых, повышение энергии 2*s*-орбитали по сравнению с 1*s*-орбиталью связано с тем, что 2*s*-орбиталь простирается на расстояние, более далекое от ядра, и поэтому потенциальная энергия электрона на ней выше, чем на 1*s*-орбитали. Аналогичные замечания можно сделать и относительно более высоко лежащих *s*-орбиталей: 3*s*, 4*s* и т. д.

Если $n = 1$, единственным значением, разрешенным для l, является нуль, но если $n = 2$, квантовое число орбитального углового момента может принимать значения 0 (2*s*-орбиталь) или 1. Если $l = 1$, атомные орбитали носят название *p*-орбиталей. При $n = 2$ и $l = 1$ мы имеем 2*p*-орбиталь. Она отличается от 2*s*-орбитали тем, что занимающий ее электрон обладает орбитальным угловым

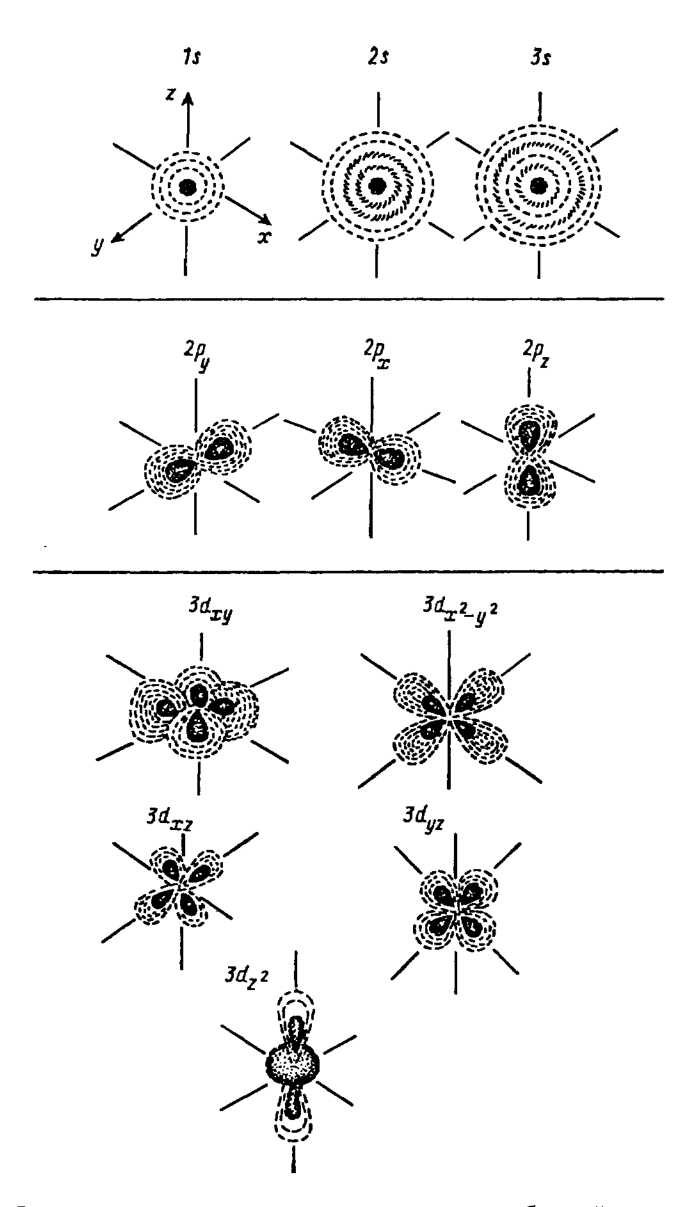


Рис. 1.1. Распределение плотности некоторых атомных орбиталей атома водорода в пространстве

моментом величиной $\sqrt{2}\hbar$. Угловой момент является следствием наличия углового узла (рис. 1.2), который, как говорят, «вводит кривизну в угловое изменение волновой функции» (шар превраща-

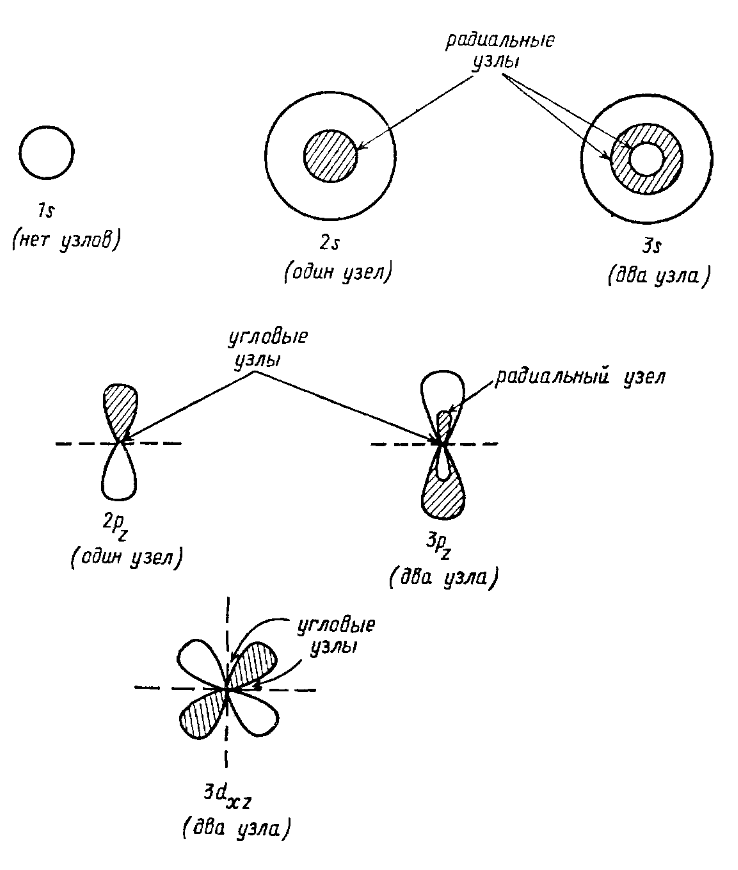


Рис. 1.2. Узловые свойства и симметрия атомных орбиталей. Орбиталь с $n = 1$ не имеет узлов. Орбитали с $n = 2$ имеют один узел, с $n = 3$ — два узла и т. д. Относительно операции симметрии инверсии (центр инверсии совпадает с центром ядра) все s-орбитали симметричны, все p-орбитали антисимметричны, все d-орбитали снова симметричны и т. д.

ется в гантель). Наличие орбитального углового момента оказывает сильное влияние на радиальную форму орбитали. В то время как все s-орбитали у ядра имеют ненулевое значение, p-орбитали там отсутствуют. Это можно представить как отбрасывание электрона от ядра орбитальным угловым моментом. Сила кулоновского притяжения электрона к ядру пропорциональна $1/r^2$, где r — расстояние от ядра, а центробежная сила, отталкивающая электроны от ядра, пропорциональна J^2/r^3 (J — угловой момент). Поэтому, если угловой момент $J \neq 0$, при очень малых r центробежная сила превосходит кулоновскую. Этот центробежный эффект проявляется

также в АО с $l = 2$, которые называются d-орбиталями, $l = 3$ (f-орбитали) и более высоких орбиталях (g-, h-, j-орбитали). Все эти орбитали, из-за того, что $l \neq 0$, имеют нулевую амплитуду у ядра и, следовательно, вероятность обнаружить там электрон равна нулю.

У $2p$-орбитали нет радиального узла, но $3p$-орбиталь его имеет. Эскизы нижних атомных орбиталей; иллюстрирующие узловые свойства и симметрию АО (но не вероятностное распределение электрона внутри орбитали, как на рис. 1.1), приведены на рис. 1.2. Светлые и затемненные области — это места, где волновая функция имеет разные знаки. Поскольку выбор знака произволен, безразлично, будем ли мы соотносить затемнение области с положительным, а светлые области с отрицательным знаком волновой функции, или наоборот. Граница между светлой и темной областями орбиталей — это узел, т. е. то место, где волновая функция равна нулю, или, другими словами, место, где волновая функция меняет знак на противоположный. Чем больше узлов, тем выше энергия электрона, занимающего данную АО.

Поскольку для p-орбиталей $l = 1$, квантовое число m может принимать значения $+1$, 0 и -1 (с. 21). Разные значения m соответствуют орбиталям с различными ориентациями орбитального углового момента. p-Орбиталь с $m = 0$ имеет нулевую проекцию углового момента на ось z (рис. 1.2), и по этой причине ее называют p_z-орбиталью. Вид p_z-орбитали (см. рис. 1.1 и 1.2) говорит о том, что электронная плотность «собрана в заводи» вдоль оси z. В этом случае существует горизонтальная узловая плоскость, проходящая через ядро, и вероятность найти электрон в этой плоскости равна нулю. Две другие p-орбитали можно представить аналогичными картинами с ориентацией «лопастей» вдоль осей x и y (см. рис. 1.1), поэтому они называются p_x- и p_y-орбиталями.

Если $n = 3$, то l может принимать значения 0, 1 и 2. Это приводит к одной $3s$-орбитали, трем $3p$-орбиталям и пяти $3d$-орбиталям. $3d$-Орбиталей пять, поскольку при $l = 2$ m может принимать значения 2, 1, 0, -1 и -2. Все $3d$-орбитали имеют нулевую амплитуду у ядра. У них нет радиальных узлов (у $4d$-орбиталей радиальные узлы появляются), но у каждой есть две узловые плоскости (см. рис. 1.2).

Выше было сказано, что энергия электрона в атоме водорода зависит от главного квантового числа орбитали, которую он занимает, и не зависит от его орбитального углового момента. Таким образом, в атоме водорода электрон на $2s$-орбитали имеет ту же энергию, что и на любой из трех $2p$-орбиталей. Если различные орбитали имеют одинаковую энергию, они называются

вырожденными. Вырождение атома водорода предоставляет собой нечто исключительное и в физике объясняется особой формой его кулоновского потенциала.

1.4.2. РАЗМЕРЫ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Скорость многих реакций органических соединений зависит от того, насколько эффективно взаимодействуют, т. е. перекрываются, молекулярные орбитали реагентов. Объемистые группы (например, *трет*-бутильная) препятствуют сближению реагентов, снижают степень взаимодействия орбиталей (иногда до нуля) и поэтому затрудняют реакцию. Для оценки стерических эффектов необходимо иметь представление о том, каковы размеры орбиталей и насколько далеко они распространяются от ядра. Поскольку молекулярные орбитали получаются из атомных орбиталей (разд. 1.5), размеры атомных орбиталей играют решающую роль. Размеры атомных орбиталей определяют и то, что мы называем «размерами атома».

Каковы, например, размеры атома водорода в его основном электронном состоянии? Можно рассуждать так: поскольку при удалении от ядра орбиталь спадает экспоненциально, атом бесконечно, велик, так как амплитуда волновой функции (орбитали) достигает нуля лишь в пределе бесконечного расстояния от ядра. Эта точка зрения принципиально правильна, но вряд ли приемлема для химии.

Другая точка зрения состоит в том, чтобы считать за размер атома радиус, на котором наиболее вероятно найти электрон. Наиболее вероятным радиусом, при котором будет найден электрон, для 1*s*-орбитали является радиус Бора a_0 = 0.53 Å (53 пм). Радиус наибольшей вероятности в случае 2*s*-орбитали водорода имеет величину 2,76 Å (276 пм). Таким образом, с увеличением энергии атома, т. е. при возбуждении, его размеры увеличиваются. По мере увеличения атомного номера (Z) элемента орбитали «поджимаются» к ядру и наиболее вероятный радиус будет равен 53 пм/Z, где Z — заряд ядра.

Атом	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Наиболее вероятный радиус 1*s*-орбитали (Å)	0,53	0,26	0,18	0,13	0,11	0,088	0,076	0,066	0,059	0,053

Таким образом, 1*s*-орбиталь атома углерода в 6 раз меньше 1*s*-орбитали атома водорода.

1.4.3. СТРОЕНИЕ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Для всех других атомов, кроме водорода, уравнение Шредингера исключительно сложно, так как все электроны взаимодействуют

друг с другом, что необходимо учесть. Даже для гелия нельзя дать аналитическое выражение для орбиталей и приходится прибегать к численным решениям с помощью ЭВМ (получают так называемые орбитали самосогласованного поля). Однако чтобы понять электронную структуру сложных атомов, достаточно воспользоваться значительно более простым качественным методом, который основан на орбиталях, уже найденных для атома водорода.

Основное состояние атома водорода имеет электронную конфигурацию[1] $1s$, т. е. единственный электрон занимает $1s$-орбиталь. У гелия два электрона. Если взять ядро атома гелия ($Z = 2$) и сначала добавить к нему один электрон, то этот электрон займет $1s$-орбиталь, которая будет отличаться от $1s$-орбитали атома водорода лишь меньшими размерами, т. е. меньшей диффузностью, так как больший ядерный заряд притягивает электрон ближе к ядру (наиболее вероятный радиус He^+ равен $a_0/Z = 0{,}53/2 = 0{,}26\,\text{Å}$). Если затем добавить второй электрон, то получится нейтральный атом He, энергия которого будет наименьшей в том случае, когда второй электрон займет также $1s$-орбиталь. Результирующей электронной конфигурацией будет $1s^2$ (два электрона на $1s$-орбитали). Такое описание строения атома He является неточным, поскольку наличие второго электрона искажает орбиталь первого, и наоборот. Электроны взаимодействуют друг с другом, их распределение уже не будет сферически симметричным, а полная энергия атома уже не равна сумме энергий двух электронов, по отдельности занимающих $1s$-орбиталь. Тем не менее если притяжение к ядру преобладает над электрон-электронным взаимодействием, искажение орбиталей не будет очень большим. Таким образом, можно считать, что атом гелия имеет конфигурацию $1s^2$, в которой два электрона находятся на водородоподобной $1s$-орбитали, «поджатой» к ядру из-за большего его заряда.

Чтобы отличить друг от друга два электрона на $1s$-орбитали, необходимо еще одно квантовое число s, которое называется спином. Спин связан с угловым моментом электрона, вращающегося вокруг собственной оси. Детальный анализ спина электрона носит достаточно утонченный характер, но конечный результат прост: для электрона возможно лишь одно значение $s = 1/2$. Спин, а точнее спиновый угловой момент, — это такое же собственное свойство электрона, как его масса или заряд; это фиксированное свойство, характеристика частицы. Спин каждого электрона

[1] Под электронной конфигурацией подразумевают определенное распределение электронов по (n,l)-уровням.

в точности один и тот же, он не может ни увеличиваться, ни уменьшаться. Единственное различие между двумя электронами на $1s$-орбитали заключается в различной ориентации спинового углового момента. Величина углового момента относительно оси z составляет $m_s\hbar$, где m_s равно или $+1/2$ (α-спин), или $-1/2$ (β-спин). Таким образом, из двух электронов на $1s$-орбитали один имеет α-спин, а другой — β-спин, т. е. спины этих электронов антипараллельны или, по-другому, спарены.

В атоме лития первые два электрона занимают $1s$-орбиталь, еще более подтянутую к ядру его зарядом ($Z = 3$). Третий электрон не может занять $1s$-орбиталь, поскольку существует еще один важный принцип квантовой теории, который запрещает занимать какую-либо орбиталь более чем двум электронам. Этот принцип называется *запретом Паули*, он является ключом к пониманию свойств сложных атомов и его можно сформулировать следующим образом.

Любая орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами, и если ее занимают два электрона, направление их спинов должно быть противоположным. Запрет Паули относится как к атомным, так и к молекулярным орбиталям.

Принцип Паули запрещает, чтобы третий электрон находился на уже заполненной двумя электронами $1s$-орбитали, и поэтому третий электрон занимает следующую орбиталь низшей энергии. Такой орбиталью будет одна из орбиталей с $n = 2$. Попадает ли электрон на $2s$- или на одну из трех $2p$-орбиталей? Выше мы говорили, что в случае атома водорода эти орбитали были вырожденными (имели одну и ту же энергию), однако для лития и других атомов это не так. Причина состоит в том, что присутствие других электронов (на $1s$-орбиталях) снимает вырождение, поскольку эти электроны, как говорят, «не находятся в геометрическом центре атома». s-Электрон характеризуется ненулевой вероятностью быть найденным у ядра, тогда как p-электрон там встретить нельзя. Следовательно, $2s$-электрон, несмотря на противодействие отрицательно заряженного экрана $1s$-электронов, все же проникает через этот экран к ядру и находится под воздействием положительного ядерного заряда, тогда как $2p$-электрон не проникает через отрицательно заряженный экран. Сумма эффектов экранирования и проникновения приводит к тому, что $2s$-электроны по энергии лежат ниже $2p$-электронов. Аналогично, для электронов с $n = 3$ энергия возрастает в ряду $3s < 3p < 3d$ из-за эффекта проникновения через внутренние оболочки с $n = 1$ и $n = 2$. Другими словами, эффективный ядерный заряд для разных орбиталей не одинаков. Так, $3p$-электрон натрия при учете экранирования должен находиться под

воздействием меньшего эффективного ядерного заряда, чем 3*s*-электрон.

Итак, электронная конфигурация атома лития в основном (низшем) состоянии будет $1s^22s$. Чтобы построить электронную конфигурацию любого атома с номером Z, нужно представить себе атомные орбитали с последовательностью энергий $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < \ldots$ и затем разместить Z электронов, начиная с орбитали низшей энергии, в соответствии с принципом Паули. Необходимо лишь помнить, что имеется только одна 1*s*-орбиталь, одна 2*s*-орбиталь и т. д., но орбиталей типа 2*p*, 3*p* и т. д. по три, орбиталей типа 3*d*, 4*d* и т. д. — по пять, а орбиталей типа 4*f*, 5*f* и т. д. — по семь. Ниже приведены электронные конфигурации основных состояний атомов первых десяти элементов.

H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$1s$	$1s^2$	$1s^22s$	$1s^22s^2$	$1s^22s^22p$	$1s^22s^22p^2$	$1s^22s^22p^3$	$1s^22s^22p^4$	$1s^22s^22p^5$	$1s^22s^22p^6$

1.5. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ ИОНА H_2^+

В предыдущих разделах в качестве простейшей частицы рассматривался атом водорода и описание сложных атомов основывалось на данных, полученных при изучении атома водорода. Теперь на примере наиболее простой молекулы — молекулярного иона водорода H_2^+ — мы сначала выявим наиболее существенные черты теории строения молекул, а затем обсудим более сложные и химически более интересные молекулы.

1.5.1. ЛИНЕЙНЫЕ КОМБИНАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Ион H_2^+ состоит из трех, частиц: двух протонов и одного электрона. Протоны отталкивают друг друга, но притягивают электрон. Стабильность H_2^+ должна объясняться балансом между кинетической энергией и энергиями отталкивания и притяжения. Упрощенное рассмотрение иона H_2^+ основано на приближении Борна—Оппенгеймера, в котором используется тот факт, что оба протона по массе значительно тяжелее (примерно в 2000 раз) одного электрона. Вследствие этого ядра движутся гораздо медленнее, чем электрон, и могут рассматриваться как фиксированные, а электрон — движущимся по всему объему молекулы. Точный расчет показывает, что в то время как электрон проходит расстояние 1 м, ядра передвигаются лишь на 1 мм, и ошибка, связанная с предположением о нахождении ядер на фиксированном расстоянии друг от друга, очень мала. В других молекулах ядра еще тяжелее

и приближение еще более приемлемо. Значение приближения Борна—Оппенгеймера для химии исключительно велико, поскольку оно обосновывает такие понятия, как длина связи, угол между связями, конфигурация, конформация, симметрия ядерного остова, кривая потенциальной энергии и т. п. Приближение Борна—Оппенгеймера значительно упрощает описание иона H_2^+, сводя его к уравнению Шредингера для одной (а не трех) частицы — электрона в электростатическом поле двух стационарных протонов.

Потенциальная энергия электрона в поле двух протонов A и B пропорциональна $(1/r_A + 1/r_B)$, где r_A и r_B — расстояния от ядер A и B. Когда электрон находится очень близко к ядру A, $1/r_2 \gg 1/r_B$, и тогда уравнение Шредингера превращается в уравнение для одного атома водорода, основное состояние которого описывается орбиталью ψ_{1s} с центром на ядре A ($1s_A$). Если же электрон находится близко к ядру B, уравнение Шредингера превращается в уравнение для атома водорода B, в основном состоянии которого электрон находится на орбитали $1s_B$. Общее распределение электрона может быть описано волновой функцией:

$$\psi \approx 1s_A + 1s_B.$$

Эта функция подобна атомной орбитали, но распространяется на всю молекулу и поэтому называется *молекулярной орбиталью* (МО). Поскольку молекулярная орбиталь образуется путем сложения двух атомных орбиталей, это приближение известно под названием *линейной комбинации атомных орбиталей*, или *метода ЛКАО*. Метод ЛКАО является только приближением.

Согласно интерпретации волновой функции Борна, вероятность обнаружить электрон в объеме $d\tau$ в точке r пропорциональна $\psi^2(r)d\tau$ и поэтому распределение электрона в молекуле пропорционально

$$(1s_A + 1s_B)^2 d\tau = (1s_A)^2 d\tau + (1s_B)^2 d\tau + 2(1s_A)(1s_B) d\tau.$$

В области вблизи ядра A амплитуда ($1s_B$) мала (рис. 1.3) и вероятность нахождения здесь электрона определяется главным образом $(1s_A)^2$; в области вблизи ядра B вероятность нахождения электрона определяется в основном $(1s_B)^2$. Но самая важная особенность МО выявляется при исследовании вероятности нахождения электрона в области между ядрами, где $1s_A$ и $1s_B$ имеют примерно равные амплитуды. Вероятность найти электрон в этой области равна сумме вероятности того, что он был бы там, если бы принадлежал атому A (т. е. величине $(1s_A)^2$ в этой области), вероятности того, что он был бы там, если бы принадлежал атому B ($(1s_B)^2$), и дополнительной

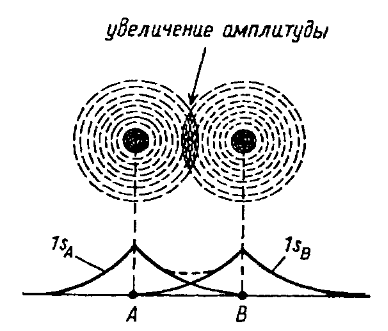


Рис. 1.3. Перекрывание АО, ведущее к связыванию

вероятности, пропорциональной $2(1s_A)(1s_B)d\tau$, которая обусловлена третьим членом в выражении для $\psi^2 d\tau$. Таким образом, вероятность найти электрон в некоторой точке в межъядерной области увеличена по сравнению с ожидаемой в том случае, если мы просто имеем атом водорода на том же расстоянии от данной точки (рис. 1.3).

Причина этого состоит в том, что орбитали — это волновые функции, т. е. «электронные волны», которые, как и всякие другие волны, могут интерферировать. При интерференции электронов орбиталей $1s_A$ и $1s_B$, каждая из которых в межъядерной области имеет положительную амплитуду, общая амплитуда увеличивается. Таким образом, в области перекрывания происходит как бы «накапливание» электронной плотности.

Общепринятым объяснением существования прочной химической связи является предположение, что накопление электронной плотности в межъядерной области приводит к такому положению электронов, в котором они могут взаимодействовать с обоими ядрами. Это понижает энергию молекулы и делает молекулу стабильной. Однако точные расчеты показывают, что по крайней мере для H_2^+ это объяснение неверно, поскольку сдвиг электронов от ядер в межъядерную область повышает их потенциальную энергию. Согласно современному объяснению, в то время как электроны сдвигаются в межъядерную область, АО «поджимаются» к соответствующим ядрам. Это увеличивает электронно-ядерное притяжение в бóльшей степени, чем оно уменьшается при заполнении межъядерной области, и поэтому потенциальная энергия значительно понижается. При этом кинетическая энергия электрона повышается, но в суммарном эффекте преобладает увеличение электронно-ядерного притяжения, что понижает энергию электрона в ионе H_2^+ и ведет к образованию связи.

Имея это в виду, мы тем не менее будем связывать прочность химических связей с накоплением электронной плотности в «области связывания» между ядрами, не уточняя, обусловлена ли эта сила «поджатием» соответствующих орбиталей или просто изменением ядерно-электронного взаимодействия вследствие накопления электронов в межъядерной области.

1.5.2. СВЯЗЫВАЮЩИЕ И РАЗРЫХЛЯЮЩИЕ ОРБИТАЛИ

При образовании молекулярной ($1s_A+1s_B$)-орбитали две атомные орбитали находятся в положительной (конструктивной) интерференции, т. е. взаимодействие их происходит в фазе. Занимающий эту орбиталь электрон связывает два ядра в единую систему, но в тесный контакт друг с другом ядра войти не могут. Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, при очень малых межъядерных расстояниях электрону просто не хватает места, чтобы находиться между ядрами, и его связывающий эффект уменьшается. Во-вторых, при уменьшении расстояния возрастает отталкивание ядер, которое в конце концов должно превысить связывающее действие электрона. Для любого расстояния между ядрами можно вычислить общую энергию молекулы; полученная зависимость носит название *кривой потенциальной энергии молекулы* (рис. 1.4). На кривой имеется минимум («яма»), соответствующий стабильному состоянию молекулы с межъядерным расстоянием $R_{равн}$, которое носит название *равновесной длины связи* (или просто *длины связи*; в ионе H_2^+ $R_{равн}$ = 1,06 Å). ($1s_A + 1s_B$)-Орбиталь является связы-

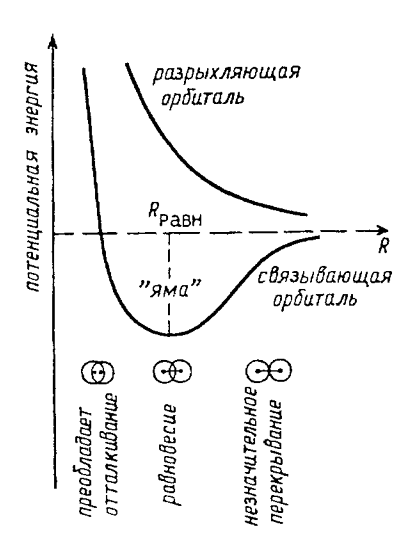


Рис. 1.4. Кривые потенциальной энергии для иона H_2^+

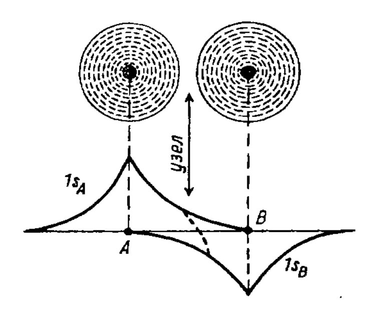


Рис. 1.5. Образование антисвязывающей (разрыхляющей) молекулярной орбитали

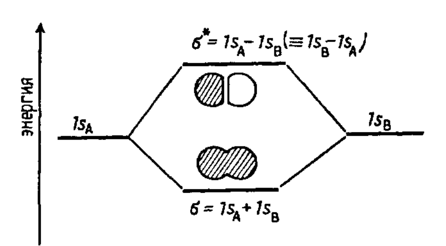


Рис. 1.6. Диаграмма энергетических уровней МО, образованных из 1*s*-орбиталей

вающей молекулярной орбиталью в соответствии с определением: **молекулярная орбиталь называется связывающей, если заселение ее электронами приводит к понижению общей энергии молекулы.**

Другую МО иона H_2^+, которая является следующим точным решением уравнения Шредингера, можно смоделировать, комбинируя орбитали $1s_A$ и $1s_B$ в противофазе (рис. 1.5). Эта комбинация записывается как $1s_A - 1s_B$, что совершенно эквивалентно записи $1s_B - 1s_A$, так как выбор знака волновых функций произволен. В этом случае в области перекрывания наблюдается отрицательная (деструктивная) интерференция двух АО, вследствие чего электрон, занимающий $(1s_A - 1s_B)$-орбиталь, не занимает места между ядрами. Вероятность распределения электрона дается выражением

$$(1s_A - 1s_B)^2 d\tau = (1s_A)^2 d\tau + (1s_B)^2 d\tau - 2(1s_A)(1s_B) d\tau.$$

Принципиальное отличие между этой орбиталью и орбиталью связывающей состоит в том, что третий член в приведенной формуле отрицателен, т. е. электронная плотность в межъядерной области уменьшается (рис. 1.5). В плоскости, проходящей через середину связи, где орбитали $1s_A$ и $1s_B$ имеют равные амплитуды, отрицательная интерференция максимально полная и поэтому в орбитали возникает узел. Электрон, занимающий $(1s_A - 1s_B)$-орбиталь, стремится «растолкнуть» ядра. Частично это обусловлено тем, что его почти нет в межъядерной области и он находится в основном снаружи атомов, а поэтому стремится растянуть связь, чтобы находиться и с внутренней стороны атомов. Вследствие этого $(1s_A - 1s_B)$-орбиталь является антисвязывающей (другое название — разрыхляющая).

Молекулярная орбиталь называется антисвязывающей (разрыхляющей), если заселение ее электронами приводит к повышению общей энергии молекулы. Зависимость энергии этой орбитали от межъядерного расстояния приведена на рис. 1.4.

На рис. 1.6 показаны энергии связывающей и разрыхляющей орбиталей при расстоянии между ядрами $R_{\text{равн}}$. Это типичная диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей. Символом σ обозначают орбитали цилиндрической симметрии относительно межъядерной оси (по аналогии с s-АО); звездочкой (σ^*) отмечают разрыхляющие σ-орбитали.

Если взаимодействуют две атомные орбитали, то из них получаются две новые молекулярные орбитали; нижняя, связывающая МО, образуется путем перекрывания АО в фазе, а верхняя, антисвязывающая МО, — путем перекрывания АО в противофазе. Таким образом, антисвязывающая орбиталь имеет на один узел больше, чем связывающая, т. е. ее энергия выше.

В дальнейшем мы будем использовать упрощенные схемы образования молекулярных орбиталей из атомных орбиталей. Для иона H_2^+ такая схема выглядит следующим образом:

H_A H_B $1s_A$ − H_A H_B $1s_B$ ⟶ H_A H_B узел $\sigma^*_{H_2^+}$

$1s_A$ + $1s_B$ ⟶ $\sigma_{H_2^+}$

Знак «плюс» означает линейную комбинацию АО $1s_A$ и $1s_B$ в фазе, а знак «минус» — в противофазе. Подобные упрощенные схемы хорошо передают симметрию и узловые свойства МО, и этого часто бывает достаточно для анализа реакционной способности молекул. Тем не менее эти схемы не показывают, насколько изменяются размеры АО при образовании МО, т. е. насколько электроны «поджимаются» к ядрам при образовании химической связи.

1.6. ГОМОЯДЕРНЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В разделе 1.4.3 было показано, каким образом на основе водородных атомных орбиталей можно объяснить строение многоэлектронных атомов. Точно так же поступают и при объяснении структуры двухатомных молекул. Сначала, основываясь на МО иона

H_2^+, определяют МО другой двухатомной молекулы, а затем, пользуясь принципом Паули, заселяют эти МО необходимым числом электронов. Рассмотрим электронное строение простых двухатомных молекул, сначала гомоатомных типа X_2, а затем гетероатомных типа XY.

Молекула H_2. В случае молекулярного водорода указанная процедура очень проста: нужно разместить два электрона на молекулярных орбиталях $1s\sigma$ и $1s\sigma^*$. Энергия будет минимальна, если оба электрона займут связывающую орбиталь (рис. 1.7,*а*). Это соответствует конфигурации $1s\sigma^2$. Поскольку два электрона занимают одну и ту же МО, они должны иметь противоположные спины. Следовательно, в основном состоянии молекулы водорода связь осуществляется парой электронов. Следует подчеркнуть, что химическая связь возникает не в результате спаривания спинов, а в результате перекрывания атомных волновых функций. Смысл спаривания спинов заключается не в важности самого факта спаривания, а в том, что путем спаривания можно достичь наиболее выгодного размещения электронов в пространстве, так что оба они будут находиться в межъядерной области, «не мешая» друг другу[1]. В этом и состоит роль электронных пар в теории валентности.

Молекула He_2. Теперь можно показать, почему двухатомная молекула He_2 нестабильна. Молекулярные орбитали $1s\sigma$ и $1s\sigma^*$ образуются путем перекрывания $1s$-орбиталей двух атомов гелия. Молекула имеет четыре электрона, следовательно, два из них с антипараллельными спинами можно поместить на $1s\sigma$-МО. Следующий электрон нельзя поместить на эту орбиталь, так как будет нарушен принцип Паули, и поэтому он занимает $1s\sigma^*$-орбиталь (см. рис. 1.7,*б*). Это приводит к ослаблению (разрыхлению) связи, образованной первой электронной парой. Четвертый электрон с противоположным спином занимает также $1s\sigma^*$-орбиталь. Молекула He_2 имеет одну связь и одну «антисвязь», которые взаимно уничтожают друг друга. На самом деле антисвязь по эффекту превосходит связь, т. е. разрыхляющая орбиталь более разрыхляет, чем связывающая связывает, и это приводит к тому, что молекула He_2 менее стабильна, чем два отдельных атома гелия.

Но пусть один из атомов гелия возбужден в более высокое состояние (например, $1s$-электрон промотирован на $2s$-орбиталь). Тогда только что приведенные аргументы становятся недействительными, так как образующаяся молекула будет иметь конфигурацию $1s\sigma^2 1s\sigma^* 2s\sigma$, где $2s\sigma$ — это орбиталь, образованная из $2s$-орбиталей.

---

[1] В настоящее время уже разработаны так называемые «бесспиновые» схемы квантовой химии.

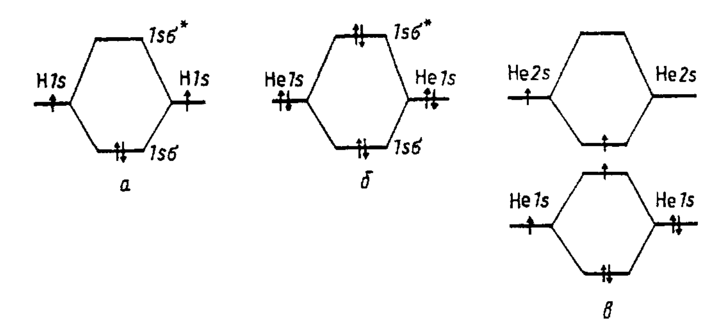


Рис. 1.7. Электронное строение H_2 (*а*), He_2 (*б*) и He...He* (*в*)

Теперь разрыхляющего эффекта одного $1s\sigma^*$-электрона будет недостаточно, чтобы преодолеть связывающий эффект $1s\sigma^2$ (рис. 1.7,*в*), и поэтому молекула He...He* будет существовать, пока не потеряет энергию возбуждения путем излучения или в результате столкновения. Подобные слабо связанные возбужденные димеры (эксимеры) для благородных газов известны.

$2p\sigma$- и $2p\pi$-Орбитали. У элементов второго периода $1s$-орбитали сильно «поджаты» к ядру (разд. 1.4.2), и поэтому они перекрываются у двух соседних атомов молекулы лишь в слабой степени, т. е. вносят малый вклад в энергию связывания. $2s$-Орбитали гораздо больше и перекрываются намного эффективнее, поэтому их роль в энергии двухатомных молекул второго периода очень значительна. Однако кроме $2s$-орбиталей могут перекрываться и $2p$-орбитали. Такое перекрывание имеет ряд характерных особенностей.

Если перекрываются две $2p$-орбитали, направленные вдоль межъядерной оси, то это может привести к положительной интерференции и накоплению электронной плотности в межъядерной области (рис. 1.8,*а*). Они могут также интерферировать деструктивно, тогда возникнет узловая плоскость, проходящая через середину межъядерного расстояния. В первом случае образуется сильно связывающая МО, а во втором — сильно разрыхляющая МО. Поскольку обе эти орбитали имеют цилиндрическую симметрию относительно межъядерной оси, их обозначают как $2p\sigma$- и $2p\sigma^*$-МО.

Однако $2p$-орбитали могут перекрываться и по-другому, так что увеличение электронной плотности при перекрывании в фазе или узел при перекрывании в противофазе наблюдаются хотя и в межъядерной области, но не на самой межъядерной оси (боковое перекрывание, рис. 1.8,*б*). Когда МО образуется боковым перекрыванием p-орбиталей, она называется π-орбиталью. Связы-

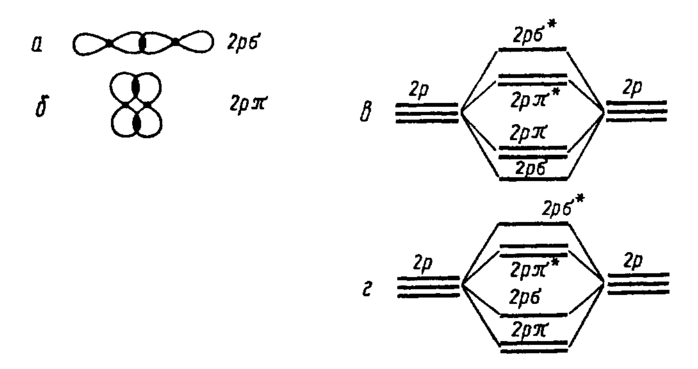
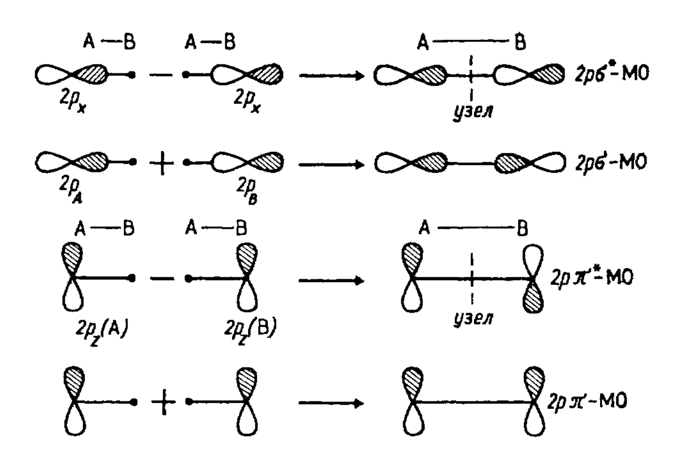


Рис. 1.8. Образование $2p\sigma$-МО (*а*) и $2p\pi$-МО (*б*); *в* — предсказанное расположение по энергии, *г* — часто наблюдаемая последовательность

вающая и разрыхляющая комбинации называются соответственно $2p\pi$- и $2p\pi^*$-орбиталями. Обе эти МО слабее, чем σ-орбитали, поскольку накопление электронной плотности происходит вдали от оптимальных положений. Поэтому в принципе положение их по энергии должно быть таким, как показано на рис. 1.8,*в*. На самом же деле относительное положение $2p\sigma$- и $2p\pi$-орбиталей меняется в зависимости от природы молекулы вследствие влияния электрон-электронных взаимодействий. Часто более приемлемой является картина, изображенная на рис. 1.8,*г*. Точную последовательность энергетических уровней получают или путем расчета, или с помощью разных видов спектроскопии.

Схематически образование $2p\sigma$- и $2p\pi$-орбиталей можно изобразить следующим образом:



***s,p*-Перекрывание.** Перекрывание двух *s*-орбиталей или двух *p*-орбиталей приводит к образованию прочных ковалентных связей, но при *sp*-перекрывании образуются менее прочные связи. Главная причина этого связана со следующим правилом: **прочные ковалентные связи образуются при взаимодействии АО примерно одинаковой энергии.**

Как мы увидим ниже, это правило применимо и к взаимодействию между молекулами, т. е. не только к АО, но и к МО.

В гомоядерных молекулах N_2, O_2, F_2 энергии 2*s*-АО одинаковы, одинаковы и энергии 2*p*-АО. В гетероядерных молекулах, например в CH_4, NH_3, H_2O, в принципе возможно образование связей путем *sp*-перекрывания, как показано на рис. 1.9,*а*; при этом образуются связи σ-типа. Однако из-за того, что *s*- и *p*-орбнтали значительно отличаются по энергии, такие σ-связи должны быть слабыми.

Важно понять, что связывание не произойдет, если пытаться перекрыть орбитали так, как показано на рис. 1.9,*б*. Здесь две орбитали «перекрываются» лишь в формальном смысле слова, на самом же деле в одной области (сверху на рисунке) их амплитуда увеличена, а в другой области (снизу) точно в такой же степени уменьшена. Таким образом, связывание сверху уничтожается антисвязыванием снизу, т. е. суммарного взаимодействия нет.

Возможность или невозможность взаимодействия между двумя орбиталями связана с симметрией этих орбиталей относительно одного и того же элемента симметрии. **Взаимодействовать могут орбитали только одинаковой симметрии.** На рис. 1.9,*а* обе орбитали, *s* и *p*, симметричны относительно горизонтальной плоскости, проходящей через межъядерную линию, а на рис. 1.9,*б* *s*-орбиталь симметрична, а p_z-орбиталь антисимметрична. Поэтому в первом случае есть взаимодействие, а во втором случае его нет.

Электронная конфигурация двухатомных молекул. На рис. 1.10 слева и справа показаны энергетические уровни атомов, а в центре — энергетические уровни молекул. Это чисто качественная диаграмма, на самом деле энергетические уровни имеют совершенно определенные значения для разных молекул и, если их нужно точно знать, они рассчитываются методом самосогласованного поля. Однако для выяснения электронной конфигурации молекул достаточно и этой качественной диаграммы. В качестве иллюстрации рассмотрим молекулы азота и кислорода.

Азот. Молекула N_2 имеет 14 электронов. В основном состоянии два электрона со спаренными спинами размещаются на нижней 1*s*σ-орбитали. Еще два электрона к ним присоединиться уже не могут и занимают поэтому следующую низшую 1*s*σ^*-орбиталь. Следующие 4 электрона занимают попарно 2*s*σ- и 2*s*σ^*-орбитали.

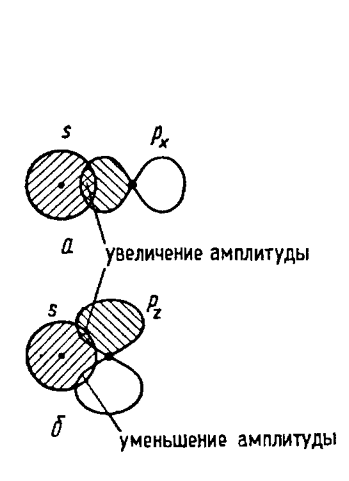


Рис. 1.9. *Sp*-Перекрывание

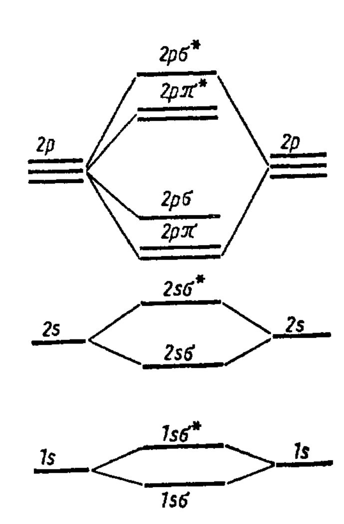


Рис. 1.10. Энергии МО для гомоядерных двухатомных молекул элементов второго периода

Уровень $2p\pi$ вырожден, он состоит из двух орбиталей, одна из которых образована $2p_x$-перекрыванием, а другая — $2p_y$-перекрыванием, следовательно, здесь можно поместить 4 электрона. Итак, мы уже разместили 12 электронов, оставшиеся два займут $2p\sigma$-орбиталь. Таким образом, конфигурацию молекулы N_2 можно записать как $1s\sigma^2 1s\sigma^{*2} 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\pi^4 2p\sigma^2$.

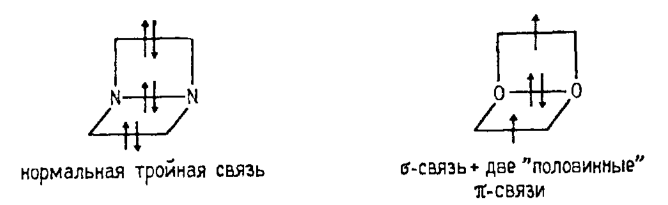
Глядя на эту запись, мы уверенно можем указать, сколько связей удерживают атомы вместе. Орбиталь $1s\sigma$ заполнена и является связывающей. Но заполнена также и разрыхляющая орбиталь $1s\sigma^*$ и она аннулирует связывающий эффект орбитали $1s\sigma$. Аналогично компенсируются и $2s\sigma$-«связь» и $2s\sigma^*$-«антисвязь». Но заполненная $2p\sigma$-связь не аннулируется, так как соответствующая $2p\sigma^*$-орбиталь пустая; то же справедливо для двух $2p\pi$-связей. Следовательно, общее число связей равно трем, что хорошо согласуется со старой формулой азота N≡N.

Кислород. Молекула O_2 имеет 16 электронов, т. е. на два электрона больше, чем молекула N_2. Эти два электрона могут занимать разрыхляющую $2p\pi^*$-орбиталь, O_2 тогда будет иметь конфигурацию $1s\sigma^2 1s\sigma^{*2} 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\pi^4 2p\sigma^2 2p\pi^{*2}$. Следовательно, число связей в молекуле O_2 равно двум, что согласуется с классической формулой O=O. Из вида этой классической формулы мы могли бы заключить, что двойная связь в O=O, как обычно, состоит из одной двухэлек-

тронной σ-связи и одной двухэлектронной π-связи. Однако это не так.

В самом деле, зададим вопрос: какая из двух имеющихся $2p\pi^*$-орбиталей (см. рис. 1.10) занята электронной парой? Оказывается, что по энергетическим соображениям гораздо лучшим размещением является $2p_x\pi^*\ 2p_y\pi^*$, а не $2p_x\pi^{*2}$, так как в первом случае электроны дальше отстоят друг от друга и поэтому меньше отталкиваются. Но тогда электроны занимают разные по пространственному положению орбитали (орбитали $2p_x\pi^*$ и $2p_y\pi^*$ взаимно перпендикулярны, т. е. ортогональны) и принцип Паули уже не действует. Два электрона, расположенные по одному на ортогональных орбиталях, имеют более низкую энергию, если их спины параллельны, и более высокую энергию, если их спины антипараллельны. Это общее правило, носящее название правила Хунда, предсказывает, что в молекуле O_2 имеются два электрона с параллельными спинами. Отсюда следует, что молекула O_2 имеет результирующий спиновый угловой момент, что обусловливает магнитный момент, т. е. молекула O_2 должна быть магнитной. Это точно установлено экспериментально: жидкий кислород притягивается к магниту.

Имея два неспаренных электрона на разных орбиталях, кислород, таким образом, является бирадикалом. Поэтому часто для описания строения O_2 используют формулу O—O. Однако использование этой формулы может привести к неправильному заключению, что один электрон принадлежит левому атому кислорода, а второй, с параллельным спином, — правому атому. Лучше использовать изображенную ниже формулу, в которой линия, соединяющая атомы, изображает $2p\sigma$-орбиталь, вертикальной квадратной скобкой изображается $2p_x\pi^*$-орбиталь, а горизонтальной — $2p_y\pi^*$-орбиталь. Для сравнения ниже приведена такая же формула для молекулы азота:



Приближенно можно считать, что в молекуле кислорода имеются три связи между атомами: нормальная двухэлектронная σ-связь и две слабые одноэлектронные π-связи.

1.7. ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Если молекула АВ состоит из двух разных атомов, то, во-первых, распределение электронной плотности в ней становится несимметричным, а во-вторых, атомные энергетические уровни слева и справа на рис. 1.10 становятся неодинаковыми.

Степень асимметричности связи зависит от природы образующих молекулу атомов. Можно выделить два крайних случая: чисто ковалентную связь и чисто ионную связь. Первая характеризуется совершенно симметричным распределением электронов, как в гомоядерных двухатомных молекулах, а вторая — полным переносом электрона от одного атома к другому. Тогда формулу молекулы лучше записать в виде A^+B^-, а связь между атомами описывать как кулоновское взаимодействие между двумя ионами. Промежуточной между этими крайними случаями асимметричности связи отвечает так называемая полярная связь, для которой характерно неполное смещение электрона от одного атома к другому; в результате у одного из атомов возникает частичный положительный заряд, а у другого — частичный отрицательный заряд. Примером является молекула HF, которую можно описать как $H^{\delta+}F^{\delta-}$.

Степень полярности связи рассчитывают или из экспериментальных данных, например из дипольных моментов, или из детальных молекулярно-орбитальных расчетов. Однако приблизительно полярность связей можно оценить из таблицы электроотрицательности элементов, в которой способность атома притягивать электроны обозначают числом. Существует несколько таблиц электроотрицательности, но самой известной является таблица Полинга (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Электроотрицательность (χ) атомов по Полингу

H 2,20						
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	S 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
K 0,82	Ca 1,00	Ga 2,01	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05		J 2,66

Примечание. Из данных этой таблицы можно приближенно оценить дипольные моменты и ионность связей A–B по формулам: дипольный момент (в Дебаях) = $\chi_A - \chi_B$; ионность связи (в %) = $16(\chi_A - \chi_B) + 3{,}5\%(\chi_A - \chi_B)^2$.

В квантовой механике каждая МО строится из атомных орбиталей путем их линейной комбинации. В общем, любая связывающая МО записывается выражением

$$\psi = C_A\varphi_A + C_B\varphi_B,$$

где (φ_A и φ_B — атомные орбитали, при взаимодействии которых образуется данная молекулярная орбиталь, а C_A и C_B — коэффициенты, с которыми они входят в эту МО. Доля φ_A в рассматриваемой МО равна квадрату коэффициента C_A, т. е. C_{A^2}, а доля φ_B равна C_{B^2}. По условию нормировки (см. разд. 1.3) сумма квадратов коэффициентов должна быть равна единице. Для чисто ковалентной связи $C_{A^2} = C_{B^2} = 1/2$, поскольку $C_{A^2} + C_{B^2} = 1$, а для числа ионной связи A^+B^- $C_{A^2} = 0$ и $C_{B^2} = 1$. Для полярной молекулы $A^{\delta+}{-}B^{\delta-}$ $C_{A^2} < 1/2$, тогда как $C_{B^2} > 1/2$.

Рассмотрим полярную молекулу $H^{\delta+}{-}F^{\delta-}$. Связь между атомами H и F в этой молекуле образуется перекрыванием орбиталей H1*s* и F2*s*, однако коэффициенты, с которыми эти орбитали входят в линейную комбинацию, в результате которой образуется связывающая σ-МО, не одинаковы, а именно $C_F > C_H$. Схематически это можно изобразить, используя «кружки» или «восьмерки» (в случае *p*-орбиталей) разных размеров; радиусы можно взять пропорциональными C_F и C_H в молекуле $H^{\delta+}{-}F^{\delta-}$, тогда площади будут пропорциональны C_{F^2} и C_{H^2}.

H—F H—F H—F
H1s + F2s ⟶ σ_{HF}

Приведенная упрощенная схема показывает, что плотность связывающей σ-орбитали в молекуле HF больше на атоме F, чем на атоме H.

В действительности картина связывания атомов в молекуле HF несколько сложнее, поскольку возможно не только перекрывание *s*-орбиталей, но и перекрывание между орбиталями H1*s* и F2*p*:

H—F H—F H—F
H1s + F2p ⟶ (σ1s2p)

Такое перекрывание увеличивает плотность орбитали между атомами H и F, что ведет к понижению энергии молекулы. Однако в основном связь между H и F обеспечивается перекрыванием *s*-орбиталей (см. рис. 1.16).

1.8. ГИБРИДИЗАЦИЯ И ФОРМА МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

1.8.1. ГИБРИДИЗАЦИЯ

В случае гомоядерных молекул мы проводили комбинацию АО пользуясь правилом, согласно которому наиболее сильно взаимодействуют орбитали одинаковой энергии. В гетероядерных молекулах типа АВ энергетические уровни атомов А и В неодинаковы, поэтому трудно однозначно утверждать, какие орбитали будут комбинироваться. Для случая LiH это показано на рис. 1.11.

Хотя уровень Li2*s* лежит ближе к H1*s*, но не так далек и уровень Li2*p*. Поэтому вряд ли справедливо рассматривать только связь Li1*s*—Li2*s*. Лучше получается, если взять линейную комбинацию всех трех орбиталей:

$$\psi = C_1(\mathrm{Li}2s) + C_2(\mathrm{Li}2p) + C_3(\mathrm{H}1s).$$

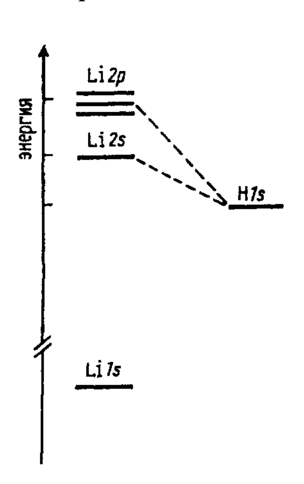


Рис. 1.11. Энергетические уровни АО Li и H

Смысл этого уравнения графически можно выразить следующим образом. Молекула Li—H полярная, так как атомы Li и H отличаются по электроотрицательности. Следовательно, плотность связывающей σ-орбитали связи Li—H б-удет больше на атоме водорода. Другими словами, связывающая σ-орбиталь по энергии и по форме более похожа на 1*s*-орбиталь водорода, а 2*s*- и 2*p*-орбитали лития имеют относительно небольшие коэффициенты в линейной комбинации, что указывается помещением этих орбиталей в скобки:

Li—H + (Li—H) + (Li—H) ⟶ б-орбиталь

H1s Li2s Li2p

Чтобы построить σ-орбиталь, можно сначала сгруппировать две орбитали лития в две гибридные орбитали Lih_1 и Lih_2, имеющие форму несимметричной гантели из-за того, что при наложении сферически симметрической *s*-орбитали на гантелеобразную *p*-орбиталь с одной стороны узловой плоскости *p*-орбитали волновые функции интерферируют положительно, а с другой — отрицательно.

Далее можно считать, что связь образуется в результате перекрывания H1s с одной из гибридных орбиталей, т. е.

$$\Psi = C_1(\text{Li, гибридная}) + C_2(\text{H}1s).$$

Очевидно, что связывание будет осуществляться орбиталью Lih_2, бóльшая доля которой направлена в сторону атома H:

Аналогично, антисвязывающая σ^*-орбиталь связи Li—H может быть построена из гибридной орбитали лития и 1s-орбитали водорода. Для этого используется орбиталь Lih_1, меньшая доля которой направлена в сторону атома H. Это выгоднее, чем ситуация, когда в сторону атома водорода направлена бóльшая доля гибридной орбитали, так как в первом случае перекрывание будет меньше и «антисвязь» будет слабее.

Отметим, что в орбиталь σ^* главный вклад вносят орбитали лития, что отражено на схеме относительными размерами АО.

Представлениями о гибридных АО в органической химии пользуются очень широко, поскольку при этом сохраняется главная и самая привлекательная особенность теории МО: связь между двумя атомами образуется взаимодействием только двух, а не трех АО. Так за счет усложнения удается сохранить простоту теории МО. Введение понятия гибридизации не обусловлено ни математической, ни физической необходимостью, а продиктовано лишь желанием найти наиболее простое описание связи. Гибридные орбитали позволяют пользоваться представлениями о локализованных двухэлектронных двухцентровых связях, которые играли и играют очень важную роль в теоретической химии. Гибридные орбитали помогают понять пространственное строение молекул, например, почему молекула воды имеет угловую, аммиака — пирамидальную, а метана — тетраэдрическуго конфигурацию.

1.8.2. ФОРМА МОЛЕКУЛ

sp^3-Гибридизация. Молекула метана CH_4 образуется из одного атома углерода и четырех атомов водорода. В основном состоянии атом углерода имеет электронную конфигурацию $1s^22s^22p^2$. С учетом правила Хунда можно утверждать, что два $2p$-электрона располагаются на двух ортогональных $2p$-орбиталях и имеют параллельные спины. Следовательно, в основном состоянии атом углерода может образовать только ненасыщенную частицу CH_2, которая называется метиленом. Действительно, метилен известен; это короткоживущая, очень реакционноспособная частица (см. гл. 5). Чтобы из атома углерода и четырех атомов водорода получить метан, нужно сначала промотировать атом С в возбужденное состояние $1s^22s^22p^3$, в котором уже четыре электрона (один $2s$ и три $2p$) будут неспаренными. Такое промотирование связано с переводом $2s$-электрона на $2p$-орбиталь, лежащую выше, и требует затраты энергии, но эта затрата затем с избытком компенсируется образованием четырех СН-связей метана $[C(1s^22s2p^3)+4H(1s) \rightarrow CH_4]$.

При гибридизации одной s-орбитали и трех p-орбиталей образуются так называемые sp^3-гибридные орбитали (h_1, h_2, h_3 и h_4), которые записываются следующим образом:

$$h_1 = \frac{1}{2}[(s+p_x)+(p_y+p_z)],$$

$$h_2 = \frac{1}{2}[(s+p_x)-(p_y+p_z)],$$

$$h_3 = \frac{1}{2}[(s-p_x)+(p_y-p_z)],$$

$$h_4 = \frac{1}{2}[(s-p_x)-(p_y-p_z)].$$

Чтобы определить пространственное направление sp^3-гибридных орбиталей, нужно определить направление вектора, проведенного из точки пересечения трех узловых плоскостей по линии области положительной интерференции орбиталей. Эта процедура показана на рис. 1.12: здесь видно только комбинацию трех p-орбиталей, именно она определяет направление гибридной орбитали, тогда как сферическая s-орбиталь может лишь увеличить амплитуду орбитали в данном направлении, но не изменить это направление. В результате получаем, что направления максимальной амплитуды волновой функция таковы, что атомы водорода должны располагаться в вершинах правильного тетраэдра. Это согласуется с тетраэдрическим строением молекулы метана и других предельных углеводородов.

Таким образом, концепция гибридизации позволяет определить, где в пространстве локализованы молекулярные орбитали, т. е.

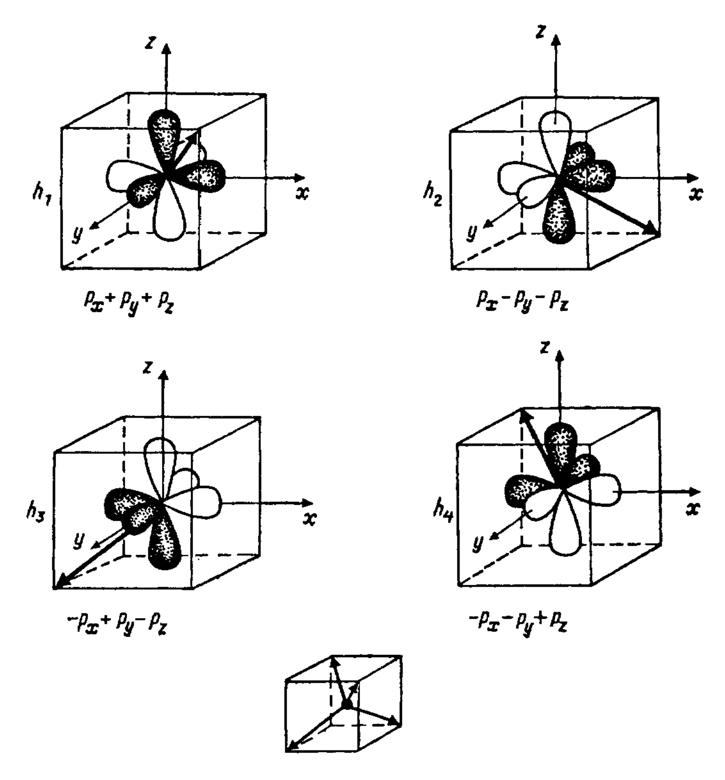
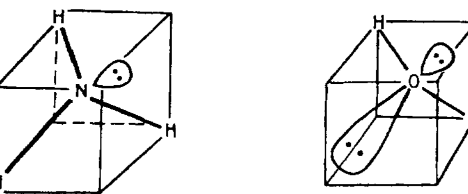


Рис. 1.12. Пространственная направленность sp^3-гибридных атомных орбиталей

связывает классические и квантовомеханические представления о структуре соединений.

Тетраэдрическую конфигурацию можно предположить и для таких молекул, как NH_3 или H_2O. Но в этих случаях один угол тетраэдра в случае NH_3 и два угла тетраэдра в случае H_2O не будут заняты атомами водорода. Эти углы не будут пустыми, так как в них будут находиться неподеленные пары электронов со спаренными спинами:



Эксперимент, однако, показывает, что угол $\widehat{HNH}$ в NH_3 равен 107°, а угол $\widehat{HOH}$ в H_2O — 104,5°, т.е. эти углы меньше, чем

должны быть в правильном тетраэдре (в метане угол $\widehat{HCH}$ равен 109,5°). Это означает, что три связи NH в NH_3 и две связи OH в H_2O немного «поджаты» друг к другу. Поджатие обусловлено действием неподеленных пар, которые в отличие от электронных пар связей NH и OH не имеют возможности «сжаться» между двумя ядрами и поэтому, занимая большой объем пространства, взаимодействуют с электронами σ-связей, отталкивая их от себя. В молекуле H_2O, кроме того, отталкиваются друг от друга и сами электронные пары. Наличие неподеленных пар оказывает огромный эффект на пространственное строение и реакционную способность органических соединений.

sp^2-Гибридизация. В молекуле этилена (этена) $H_2C{=}CH_2$ двойная связь C=C состоит из одной σ-связи и одной π-связи. π-Связь образуется боковым перекрыванием двух одинаково направленных чистых p-орбиталей соседних атомов углерода, промотированных в состояние $1s^22s2p^3$. Оставшиеся одна $2s$-орбиталь и две $2p$-орбитали дают три эквивалентные sp-гибридные орбитали, а если орбитали эквивалентны, они должны располагаться как можно дальше одна от другой, т. е. в одной плоскости под углом 120°. Эти гибридные орбитали записываются следующим образом:

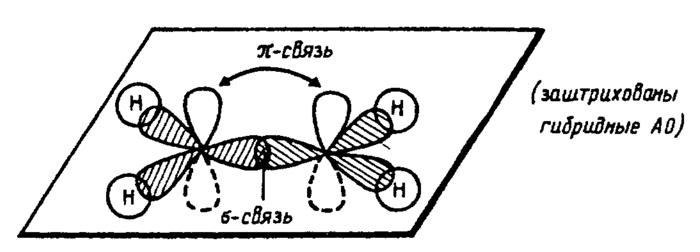
$$h_1 = 1/\sqrt{3}s + \sqrt{2}p_x,$$

$$h_2 = 1/\sqrt{3}s + \sqrt{2}(-p_x\cos 60° + p_y\cos 30°),$$

$$h_3 = 1/\sqrt{3}s - \sqrt{2}(-p_x\cos 60° - p_y\cos 30°).$$

Схема образования трех sp^2-гибридных орбиталей приведена на рис. 1.13, где при сложении p-орбитали рассматриваются как векторы.

Таким образом, молекула этилена является плоской и ее двойная связь имеет электронную конфигурацию $\sigma^2\pi^2$. Структура молекулы этилена приведена ниже:



Одним из экспериментальных доказательств именно такой структуры этилена является торсионная жесткость двойной связи, т. е. отсутствие свободного вращения вокруг C=C-связи. Это

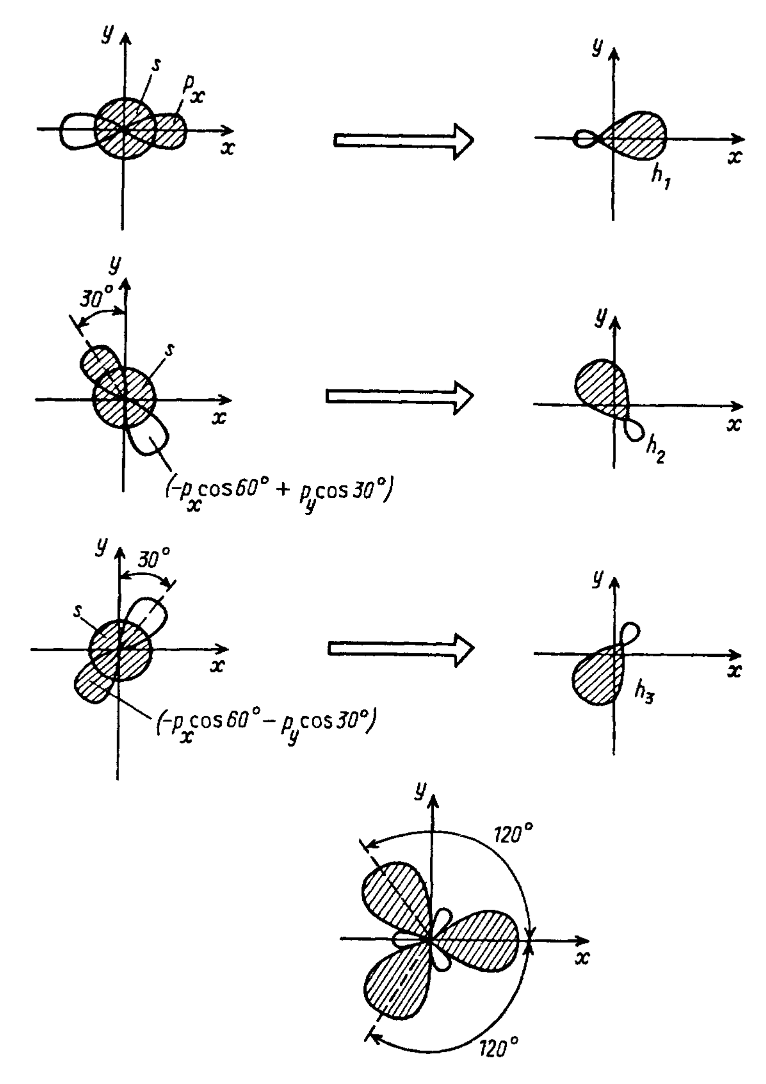
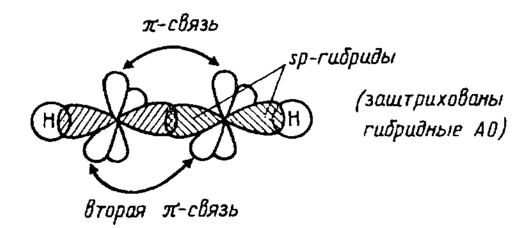


Рис. 1.13. Образование sp^2-гибридных атомных орбиталей

обусловлено тем, что при вращении одной метиленовой группы относительно другой уменьшается перекрывание *р*-орбиталей, т. е. ослабляется (а при повороте на 90° совсем исчезает) π-связь. В этилене энергия π-связи составляет 65 ккал/моль — это очень высокий барьер, препятствующий внутримолекулярному вращению.

***sp*-Гибридизация.** Молекула ацетилена (этина) НС≡СН еще более ненасыщена, чем этилен. Ее электронная структура описывается

связыванием двух *sp*-гибридизованных атомов углерода, каждый из которых имеет две перпендикулярные *p*-орбитали:



Если x — ось молекулы, то две *sp*-гибридные орбитали описываются следующими формулами:

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x),$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x).$$

Их образование представлено в разд. 1.8.1 на примере молекулы LiH.

sp-Гибридные АО называются диагональными, они придают молекулам линейную форму.

1.9. ФОРМА КАНОНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Гибридные орбитали хорошо соответствуют представлениям классической теории химической связи, согласно которым связь осуществляется парой электронов, локализованных между ядрами двух атомов, образующих связь.

В рамках классической структурной теории ковалентная связь характеризуется строго определенным направлением в пространстве. С другой стороны, квантовомеханические расчеты приводят к каноническим орбиталям, для которых характерна высокая степень делокализованности: они не принадлежат отдельным связям, а охватывают сразу все ядра или большие группы ядер в данной молекуле.

Метан. На рис. 1.14 приведены контурные диаграммы восьми МО молекулы метана: четыре связывающих ($\psi_1 - \psi_4$) и, четыре разрыхляющих ($\psi_5 - \psi_8$). Эти орбитали напоминают «надувные шарики».

Они получены путем так называемого неэмпирического квантовохимического расчета. Нижняя, «самая связывающая» орбиталь

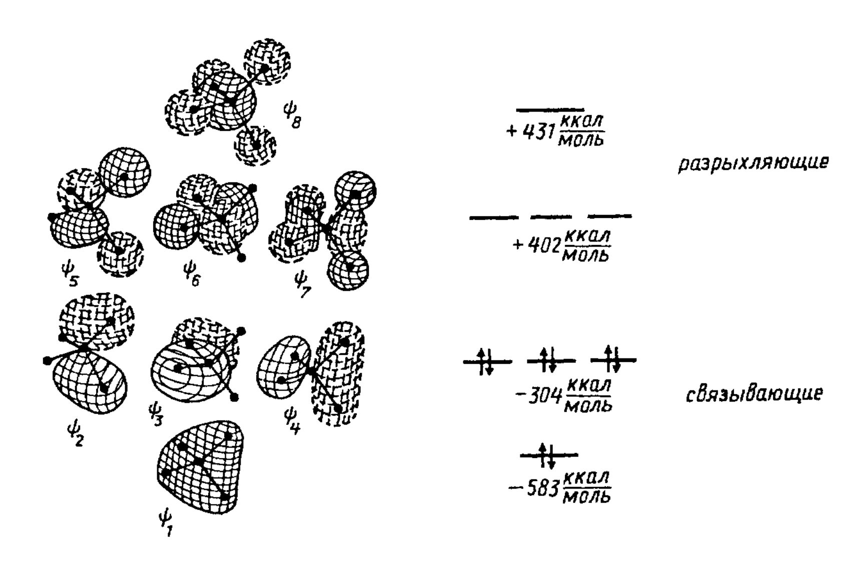


Рис. 1.14. Форма канонических МО молекулы CH_4. Сплошные и пунктирные линии отражают разные знаки волновой функции. Приведены вычисленные значения энергии орбиталей. Знак «минус» означает выигрыш энергии при заселении орбитали электроном, а знак «плюс» — проигрыш энергии по сравнению с несвязывающим уровнем

ψ_1 охватывает все пять атомов. Хотя на рис. 1.14 показано тетраэдрическое расположение связей, форма орбитали ψ_1 вовсе не говорит об этом. Ясно лишь то, что все пять ядер расположены внутри ψ_1, но вопрос о том, как они расположены, даже не ставится. Выше орбитали ψ_1 располагаются три вырожденные заполненные орбитали ψ_2, ψ_3, ψ_4. Каждая из этих орбиталей имеет по одной узловой плоскости, проходящей через атом углерода. Орбиталь ψ_2 имеет горизонтальную узловую плоскость, перпендикулярную плоскости чертежа; на ней кроме атома углерода лежат также два атома водорода (левые на чертеже). Орбиталь ψ_3 имеет вертикальную узловую плоскость, расположенную в плоскости чертежа; в ней также лежат два атома водорода (правые). Таким образом, орбитали ψ_2 и ψ_3 характеризуются нулевой амплитудой орбитали сразу на трех ядрах: С и двух Н, которые расположены в узловой плоскости. Орбиталь ψ_4 имеет вертикальную узловую плоскость, перпендикулярную плоскости чертежа; она проходит через центральный атом углерода.

Еще выше по энергии располагаются три вырожденные разрыхляющие МО метана ψ_5, ψ_6, ψ_7. Как видно из рис. 1.14, число узловых поверхностей для этих орбиталей больше, чем для ψ_2, ψ_3

и ψ_4, т. е. соблюдается правило: больше узлов — выше энергия. Но самой разрыхляющей является орбиталь ψ_8, имеющая узлы между каждой парой атомов углерода и водорода CH_4. Только из эскиза этой орбитали следует тетраэдрическое строение метана (ср. с ψ_1), так как узловые поверхности ориентированы перпендикулярно направлениям к углам тетраэдра. Таким образом, форма молекулы наиболее ясно выявляется при рассмотрении формы самой разрыхляющей МО.

Существование двух и только двух различающихся по энергии занятых уровней в молекуле метана, нижний из которых соответствует орбитали ψ_1, а второй, более высокий, — орбиталям ψ_2, ψ_3, ψ_4, имеет четкое экспериментальное доказательство, состоящее в том, что у молекулы метана есть два потенциала ионизации. Потенциалы ионизации обычно находят из фотоэлектронных спектров, представляющих собой орбитальный энергетический спектр данной молекулы. Фотоэлектронные спектры дают информацию о том, какая энергия необходима для удаления электрона с определенной орбитали. Наличие в фотоэлектронном спектре двух пиков, соответствующих потенциалам ионизации около 13 и 23 эВ[1], показывает, что картина, изображенная на рис. 1.14, верна, т. е. восемь валентных электронов расположены на двух разных энергетических уровнях: потенциал 13 эВ соответствует орбиталям ψ_2, ψ_3, ψ_4, а потенциал 23 эВ — орбитали ψ_1. Если же молекулу метана описывать с помощью гибридных орбиталей, то мы придем к выводу, что у CH_4 должен быть лишь один потенциал ионизации, так как все четыре CH-связи, образованные sp^3-гибридными орбиталями углерода и $1s$-орбиталями водорода, должны быть равноценными.

Таким образом, канонические орбитали правильно предсказывают существование двух потенциалов ионизации метана, но не дают информации о направлении связей в пространстве. Зато гибридизованные орбитали неправильно предсказывают всего один потенциал ионизации, но дают четкое представление о геометрии молекулы. Нельзя сказать, какие орбитали «лучше»; если целью является исследование геометрии молекулы, то пользуются гибридными орбиталями, а если нужно вычислить потенциалы ионизации, то используют канонические орбитали. Заметим, что теоретики могут переводить канонические орбитали в гибридные и обратно.

Чтобы изобразить орбитали, представленные на рис. 1.14, необходимо затратить довольно много времени и иметь достаточные навыки в рисовании, что не всем доступно. Поэтому обычно

[1] Третий потенциал ионизации CH_4 наблюдается в рентгеноэлектронном. спектре и соответствует очень низкой энергии $1s$-орбитали атома углерода.

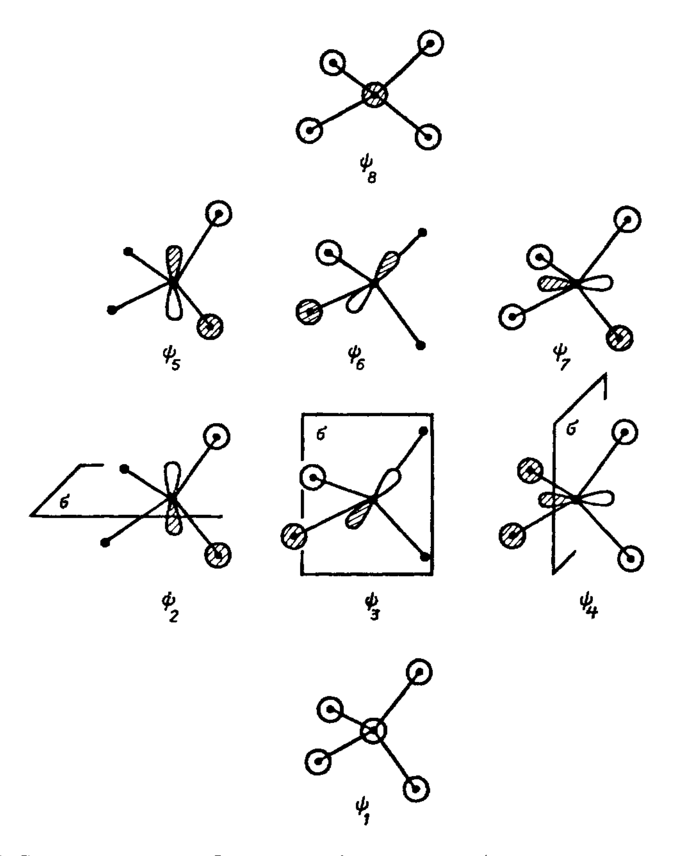


Рис. 1.15. Схематические изображения МО молекулы CH_4, показывающие симметрию и узловые свойства орбиталей. Ср. с рис. 1.14

используют приближенные эскизы, показывающие симметрию и узловые свойства орбиталей, правила построения которых будут даны в главе 2. Такие эскизы для молекулы CH_4 приведены на рис. 1.15. Эскизные представления МО полезны тем, что из них ясно видно, из каких АО образуется данная МО. Так, орбитали ψ_1 и ψ_8 образуются путем перекрывания в фазе или противофазе $C2s$ и четырех $H1s$, орбитали ψ_2, ψ_3, ψ_4, а также орбитали ψ_5, ψ_6 и ψ_7 — путем перекрывания орбиталей $C2p$ и $H1s$. Сравнение рис. 1.14 и 1.15 показывает, что эскизные орбитали сильно искажают реальную картину, но симметрию и узловые свойства передают правильно. Поскольку при рассмотрении реакционной способности органических молекул нас в первую очередь будут интересовать именно симметрия и узловые свойства, в последующих главах мы будем использовать главным образом эскизные орбитали.

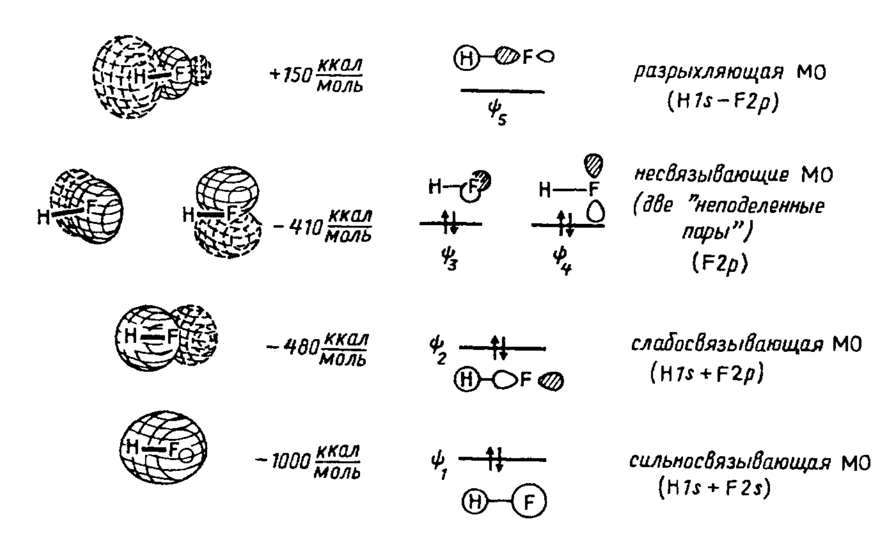


Рис. 1.16. МО молекулы HF

Полярная молекула HF. На рис. 1.16 дана форма МО простейшей двухатомной гетероядерной молекулы HF. Поскольку валентная оболочка атома фтора описывается одной 2*s*- и тремя 2*p*-атомными орбиталями, а атом водорода имеет *ls*-орбиталь, общее число образующихся молекулярных орбиталей в молекуле HF равно пяти. На четырех нижних по энергии орбиталях $\psi_1 - \psi_4$ попарно размещаются восемь электронов, пятая орбиталь пустая. На рисунке, кроме объемных изображений МО, приведены также эскизы орбиталей, дающие представление о симметрии и о том, какие АО атома фтора использованы для образования данной МО.

Две занятые орбитали с наибольшей энергией (ψ_3 и ψ_4) являются вырожденными; это орбитали π-типа, но электронной плотности у атома водорода в этих орбиталях совсем нет. Они называются несвязывающими орбиталями, так как не связывают атомы H и F, и занимающие их электроны в классической теории называются «неподеленными парами электронов». Важная особенность молекулы HF состоит в том, что плотность валентных электронов распределена по молекуле неравномерно (см. с. 42), она гораздо выше вокруг атома фтора. Об этом говорит, например, вид самой низкой связывающей МО ψ_1 (рис. 1.16), по форме напоминающей яйцо, в остром конце которого располагается ядро атома водорода, а в тупом — ядро атома фтора. Во всех связывающих и несвязывающих орбиталях HF объем орбиталей у атома фтора больше, чем у

атома водорода, что эквивалентно большей электронной плотности у атома фтора. Таким образом, полярность молекулы, выражаемая формулой $H^{\delta+}-F^{\delta-}$, отражается и в форме канонических молекулярных орбиталей.

Отметим еще две особенности молекулы HF. Во-первых, орбиталь ψ_2, образованная из H1*s* и F2*p*, лежит на 520 ккал/моль выше связывающей МО ψ_1, но всего лишь на 70 ккал/моль ниже несвязывающих орбиталей ψ_3 и ψ_4. Это означает, что орбиталь ψ_2 является слабо связывающей. По существу, она имеет характер третьей неподеленной пары электронов у атома фтора.

Во-вторых, хотя нижняя орбиталь ψ_1 образуется перекрыванием в фазе орбиталей H1*s* и F2*s*, самая верхняя орбиталь ψ_5 образуется из H1*s* и F2*p* (в противофазе), но не является антисвязывающей комбинацией H1*s* и F2*s*. Это связано со следующими причинами. Как уже отмечалось выше, связь H−F образуется путем взаимодействия не только H1*s* и F2*s*, но и H1*s* и F2*p*. Другими словами, происходит одновременное взаимодействие трех орбиталей: H1*s*, F2*s* и F2*p*. Оно приводит к гибридизации, которая была рассмотрена в разделе 1.8.1 на примере молекулы LiH. Поскольку фтор — самый электроотрицательный элемент (табл. 1.1), его энергетические уровни, т. е. уровни АО, лежат значительно ниже соответствующих уровней атома водорода. Самые близкие по энергии — уровни H1*s* и F2*p*, поэтому они взаимодействуют наиболее сильно. В результате их взаимодействия в фазе и противофазе образуются соответственно орбитали ψ_2 и ψ_5. Орбиталь же F2*s* взаимодействует с H1*s* слабо, и в первом приближении можно считать, что она практически сохраняет свою форму. Именно поэтому орбиталь ψ_1 очень похожа на 2*s*-орбиталь атома фтора (рис. 1.16). Более детально этот вопрос разбирается в главе 2 (разд. 2.5.1).

Молекулы с неподеленными парами: H_2O и NH_3. В молекуле воды (рис. 1.17) из шести МО занято четыре, а две верхние свободны. В отличие от HF, в H_2O нет вырожденных уровней. Высшая занятая МО является несвязывающей и локализована на атоме кислорода, это одна из «неподеленных пар». Следующая, более низкая занятая МО является настолько слабо связывающей, что ее можно ассоциировать со второй неподеленной парой. Видно, что кислород обладает большей электронной плотностью, чем атомы водорода.

В молекуле NH_3 (рис. 1.18) имеются две вырожденные связывающие МО. Высшая занятая МО — очень слабо связывающая; она имеет одну долю, направленную от атомов водорода, и поэтому соответствует неподеленной паре.

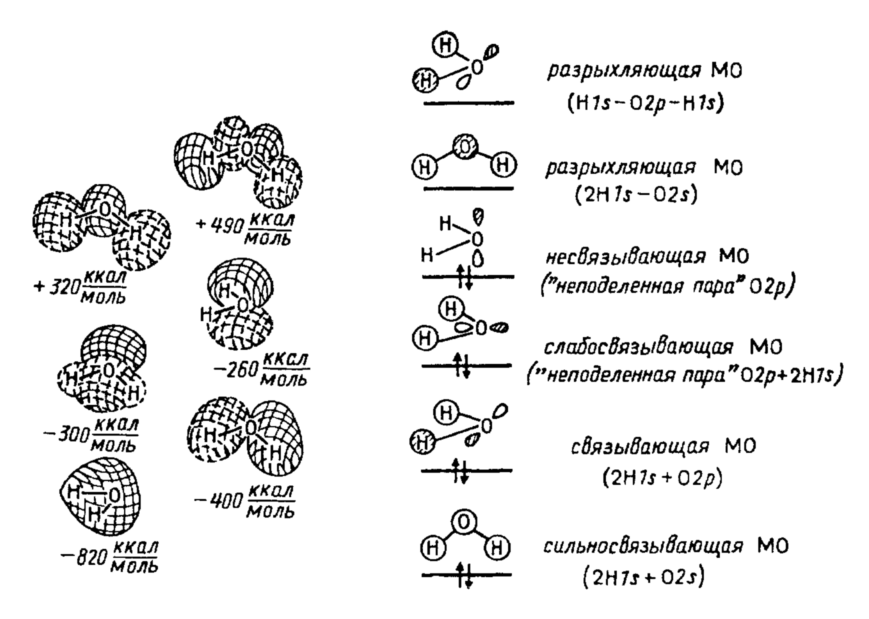


Рис. 1.17. МО молекулы H_2O

В молекулах HF, H_2O, NH_3 высшими занятыми молекулярными орбиталями (ВЗМО) являются орбитали π-типа, несущие неподеленные электронные пары. Сравнение энергий этих орбиталей (рис. 1.16–1.18) позволяет расположить молекулы в следующий ряд: NH_3 (−230) >H_2O (−260) >HF (−410 ккал/моль). Таким образом, самая высокая энергия ВЗМО у молекулы NH_3, и следовательно, можно ожидать, что неподеленная пара молекулы аммиака должна наиболее легко вступать в химические реакции. Это согласуется с высокой основностью и нуклеофильностью аммиака и органических аминов.

Молекулы с π-связями. Простейшей органической молекулой такого типа является молекула этилена $H_2C{=}CH_2$. При рассмотрении молекул с неподеленными парами мы видели, что несвязывающие орбитали, несущие неподеленные пары (ВЗМО), занимают самые высокие уровни энергии по сравнению со связывающими орбиталями σ-связей. По аналогии можно предположить, что в молекуле этилена самый высший из заполненных уровней будет соответствовать связывающей орбитали π-связи. Это видно на рис. 1.19.

В фотоэлектронных спектрах первый потенциал ионизации этилена соответствует удалению электрона с π-орбитали. Если восстанавливать этилен, например, щелочными металлами, то молекула

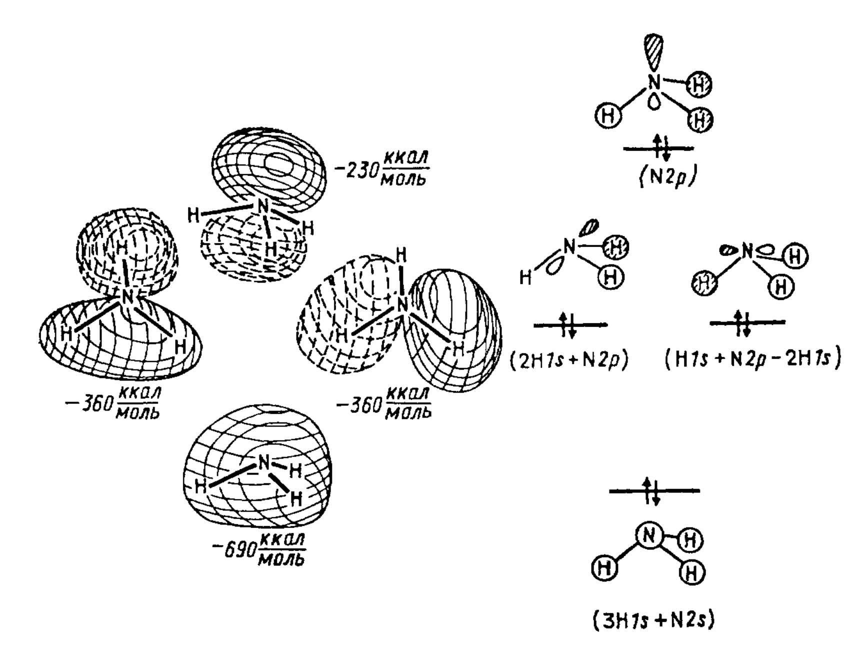


Рис. 1.18. МО молекулы NH_3

принимает электрон на π^*_{CC}-орбиталь (см. рис. 1.19), которая является самой низкой из незанятых МО, и поэтому дополнительный электрон на ней имеет самую низкую энергию. Следовательно, π- и π^*-орбитали в этилене имеют особое значение: электрон удаляется в первую очередь с π-орбитали, а принимается на π^*-орбиталь. Аналогично можно утверждать, что в реакции с электрофильными агентами (например, протоном) участвует высшая занятая π-МО (ВЗМО), а в реакции с нуклеофильными агентами (например, с анионами) участвует нижняя свободная π^*-МО (НСМО). ВЗМО и НСМО играют главную роль в химии алкенов, поэтому их выделяют среди других МО. Они называются *граничными орбиталями*, а метод, основанный на использовании относительной плотности граничных орбиталей для предсказания относительной реакционной способности органических молекул, называется *методом граничных орбиталей*. Этот метод впервые был предложен лауреатом Нобелевской премии по химии 1981 г. К. Фукуи. В настоящее время он широко применяется для оценки кислотности и основности органических соединений, описания реакций замещения типа S_N2, реакций Дильса–Альдера, 1,3-диполярного циклоприсоединения, электроциклических реакций, ароматического электрофильного за-

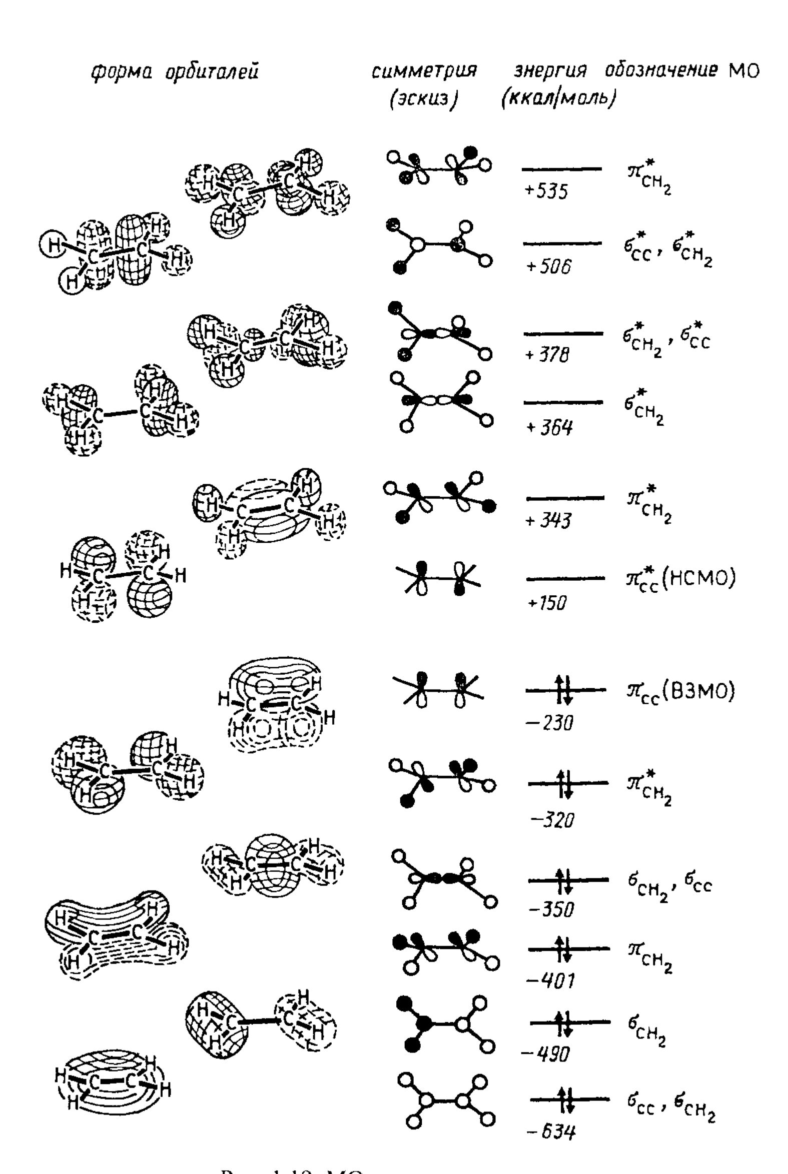


Рис. 1.19. МО молекулы этилена

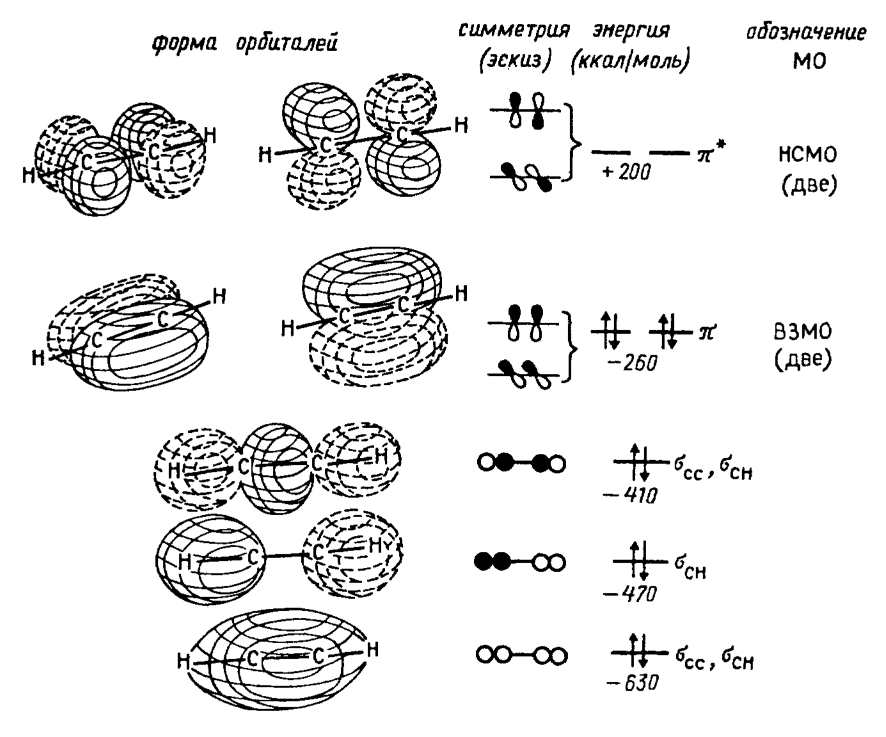


Рис. 1.20. МО молекулы ацетилена. Три высшие разрыхляющие орбитали не показаны

мещения и т. д. Применение этого метода будет рассмотрено в соответствующих разделах.

Для соединений с тройной связью, простейшим представителем которых является ацетилен (этин) HC≡CH, имеется пара вырожденных ВЗМО и пара вырожденных НСМО, соответствующие двум ортогональным π-связям (рис. 1.20). ВЗМО ацетилена имеют более низкую энергию (−260 ккал/моль), чем ВЗМО этилена (−230 ккал/моль), поэтому следует ожидать, что с электрофильными агентами тройная связь будет реагировать хуже, чем двойная. Экспериментально это доказано для большинства электрофилов, хотя имеются и исключения.

π-Орбитали могут охватывать не только два атома углерода, как в молекуле этилена или ацетилена, но также три, четыре или большее число атомов. Простейшим примером является аллильная система (аллильный катион, аллильный радикал или аллил-анион), в которой π-орбитали распространяются на три атома углерода (рис. 1.21). В катионе занята лишь низшая орбиталь ψ_1, и она

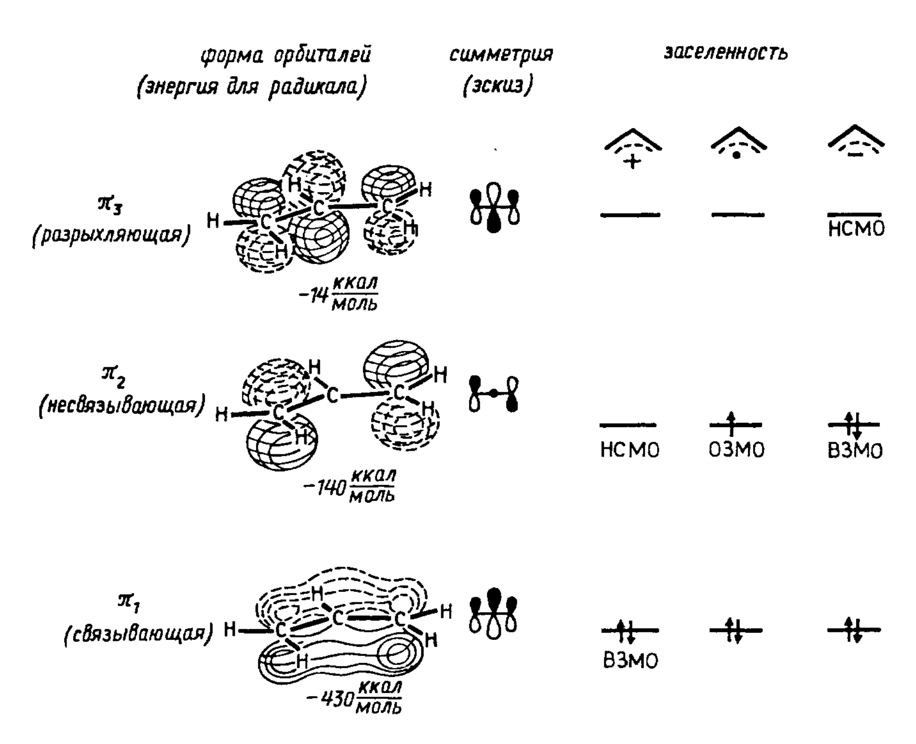


Рис. 1.21. π-МО аллильного катиона, радикала и аниона

является ВЗМО. Следующая орбиталь ψ_2 в радикале занята одним, а в анионе — двумя электронами. Эта орбиталь несвязывающая; она имеет нулевой вклад от p-орбитали центрального атома углерода C_2, через который проходит вертикальная зеркальная плоскость симметрии. Орбиталь ψ_2 в аллильном анионе является ВЗМО. В случае радикала верхняя, занятая одним электроном молекулярная орбиталь сокращенно обозначается как ОЗМО (однократно занятая молекулярная орбиталь). Высшая орбиталь ψ_3 в основном электронном состоянии катиона, аниона и радикала не занята.

По аналогии с аллильной системой, имеющей три π-орбитали, можно ожидать, что в молекуле 1,3-бутадиена будет четыре π-орбитали (рис. 1.22). Однако в противоположность аллилу, который существует в виде малоустойчивых катиона, радикала или аниона, 1,3-бутадиен — это стабильная нейтральная молекула.

Молекулярные орбитали более протяженных π-систем, например пентадиенильного катиона, радикала или аниона. 1,3,5-гексатриена и т. д., а также общие принципы построения молекулярных π-орбиталей любой длины, включающих не только атомы

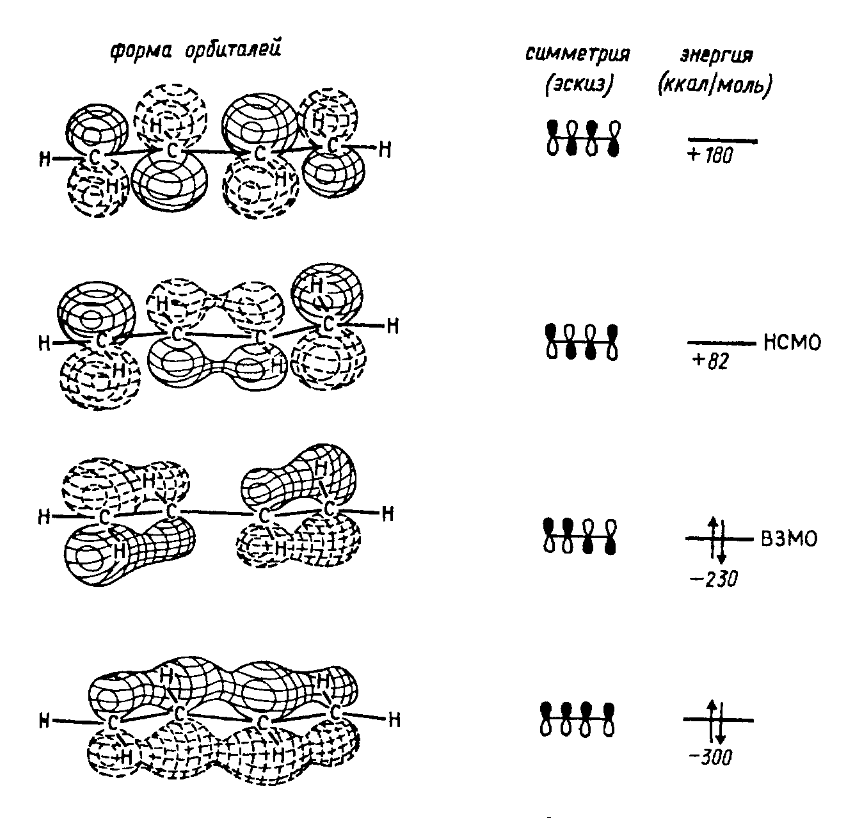


Рис. 1.22. π-МО для молекулы бутадиена

углерода, но и гетероатомы (например, кислород), будут рассмотрены в главе 2. Молекулярные орбитали бензола и некоторых других ароматических соединений подробно обсуждаются в главе 12.

1.10. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕТОДАХ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

1.10.1. МЕТОД ХЮККЕЛЯ

Метод молекулярных орбиталей возник в результате применения квантовой механики к атомам и молекулам. Точное решение уравнений квантовой механики наталкивается на огромные математические трудности, и в настоящее время его можно получить лишь для самых маленьких атомов. В 1931 г. Э. Хюккель предложил метод обхода этих трудностей, введя в квантовомеханические уравнения

вместо некоторых нерешаемых членов определенные параметры, характеризующие энергию МО.

Метод молекулярных орбиталей Хюккеля (метод МОХ) первоначально применялся исключительно для расчета π-орбиталей ненасыщенных углеводородов, но в 1963 г. он был распространен Р. Гофманом на σ-орбитали под названием «расширенный метод Хюккеля» (РМХ). Метод Хюккеля относится к числу самых простых способов оценки энергий орбиталей и атомных коэффициентов. Несмотря на то, что в настоящее время развито много более точных методов, знакомство с этим простым методом может послужить хорошей иллюстрацией квантовохимического способа мышления и той формы, в которой получаются количественные результаты.

Вариационное уравнение. Квантовомеханическое описание атомов и молекул основано на уравнении Шредингера (разд. 1.1), которое обычно записывается в форме

$$H\Psi = E\Psi, \tag{1.1}$$

где H — оператор Гамильтона (гамильтониан); Ψ — волновая функция (собственная функция), описывающая орбиталь; E — энергия данной собственной функции. Смысл такой записи состоит в том, что операция оператора H над собственной функцией Ψ приводит к величине, кратной собственной функции. Например, если взять не оператор Гамильтона, а более простой оператор дифференцирования d/dx, то операция дифференцирования над собственной функцией e^{cx}, т. е. $d/dx(e^{cx})$, даст ce^{cx}, т. е. величину, кратную e^{cx}. Это значит, что e^{cx} является собственной функцией оператора d/dx. С другой стороны, x не является собственной функцией оператора d/dx, так как $d/dx(x)$ не кратно x. Оператор Гамильтона представляет собой оператор энергии. Современные математические методы не позволяют решить уравнение (1.1) даже для относительно простых молекул. Однако методом МОХ можно получать хорошие результаты, не вдаваясь в математическую форму H или Ψ.

Чтобы получить Ψ, используют приближение, утверждающее, что линейная комбинация атомных орбиталей дает молекулярную орбиталь (ЛКАО → МО). Приближение ЛКАО → МО:

$$\Psi_i = \sum_i C_{ij}\psi_j (i = 1, 2, 3, \ldots, n; j = 1, 2, 3, \ldots, n), \tag{1.2}$$

где C_{ij} — коэффициент для каждой атомной орбитали ψ_j; i — номер рассматриваемой МО; j — номер атома в молекуле; n — число атомов

в молекуле. Например, для аллильной π-системы ($n = 3$) число π-орбиталей равно трем (ср. рис. 1.22):

$$\Psi_1 = C_{11}\psi_1 + C_{12}\psi_2 + C_{13}\psi_3,$$
$$\Psi_2 = C_{21}\psi_1 + C_{22}\psi_2 + C_{23}\psi_3,$$
$$\Psi_3 = C_{31}\psi_1 + C_{32}\psi_2 + C_{33}\psi_3$$

Теперь необходимо найти наилучшие значения коэффициентов C, чтобы Ψ были наилучшими приближениями к реальным орбиталям. Это делается с помощью вариационного принципа, который гласит, что любая волновая функция, не являющаяся строго корректной, приведет к значению энергии, численно большему его истинной величины. Чтобы этот принцип выразить в математической форме, нужно сделать следующие преобразования.

1. Умножить левую и правую части уравнения (1.1) на Ψ. Один из законов действий над операторами устанавливает, что $\Psi L \Psi \neq L\Psi^2$, где L — некоторый оператор (например, $xd/dx(x) \neq d/dx(x^2)$). Поскольку H — оператор, а E — не оператор, в результате умножения получим

$$\Psi H \Psi = E\Psi^2.$$

2. Проинтегрировать по всему пространству

$$\int \Psi H \Psi d\tau = E \int \Psi^2 d\tau,$$

откуда энергия молекулярной орбитали

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi d\tau}{\int \Psi^2 d\tau}. \qquad (1.3)$$

Согласно вариационному принципу, величина E, полученная из уравнения (1.3), больше истинного значения E, обозначаемого как E_0, поскольку Ψ — это приближенная орбиталь, полученная методом ЛКАО→МО.

Таким образом, математически вариационный принцип выражается уравнением

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi d\tau}{\int \Psi^2 d\tau} \geqslant E_0. \qquad (1.4)$$

Чтобы Ψ была хорошим приближением к истинной орбитали (Ψ_0), параметр C_j (в выражении $\Psi = \sum_j C_j \Psi_j$; уравнение (1.2))

нужно выбрать таким, чтобы E была наименьшей. Это можно сделать, минимизируя E по отношению к каждому из возможных коэффициентов:

$$\frac{\partial E}{\partial C_j} = 0. \tag{1.5}$$

Чтобы получить величины коэффициентов C_j и энергию каждой МО (E_i), операцию (1.5) нужно провести на общей форме приближения ЛКАО→МО, которая дается уравнением (1.2). Таким образом, подстановка уравнения (1.2) в уравнение (1.4), если опустить индексы (j) для МО, дает

$$E = \frac{\int(\sum_j C_j\psi_j)H(\sum_k C_k\psi_k)d\tau}{\int(\sum_j C_j\psi_j)(\sum_k C_k\psi_k)d\tau} = \frac{\sum_j\sum_k C_jC_k\int\psi_jH\psi_kd\tau}{\sum_j\sum_k C_jC_k\int\psi_j\psi_kd\tau}.$$

Примем следующие сокращенные обозначения:

$$\int\psi_jH\psi_kd\tau = H_{jk}$$

и

$$\int\psi_j\psi_kd\tau = S_{jk},$$

тогда

$$E = \frac{\sum_j\sum_k C_jC_kH_{jk}}{\sum_j\sum_k C_jC_kS_{jk}} = \frac{x}{y}. \tag{1.6}$$

Далее, применяя уравнение (1.5), получаем

$$\frac{\partial E}{\partial C_j} = \frac{y\frac{\partial x}{\partial C_j} - x\frac{\partial y}{\partial C_j}}{y^2} = 0\ (j = 1, 2, 3\ldots n),$$

откуда после подстановки уравнения (1.6) имеем

$$\frac{\partial x}{\partial C_j} - E\frac{\partial y}{\partial C_j} = 0. \tag{1.7}$$

Дифференцируя x и y в уравнении (1.6) по C_j, получим

$$\frac{\partial x}{\partial C_j} = \sum_k 2C_kH_{jk},$$

$$\frac{\partial y}{\partial C_j} = \sum_k 2C_kS_{jk}$$

и из уравнения (1.7)

$$\sum_k C_k(H_{jk} - ES_{jk}) = 0 \quad (j,k = 1, 2, 3 \ldots n).$$

Это и есть вариационное уравнение. Конечным результатом применения вариационного принципа, который позволяет рассчитать коэффициенты C в уравнении (1.2), является система таких уравнений. Для аллильной π-системы, в которой j и k меняются от 1 до 3 и j остается постоянной в каждом отдельном уравнении, вариационные уравнения имеют вид

$$\left.\begin{aligned} C_1(H_{11} - ES_{11}) + C_2(H_{12} - ES_{12}) + C_3(H_{13} - ES_{13}) = 0, \\ C_1(H_{21} - ES_{21}) + C_2(H_{22} - ES_{22}) + C_3(H_{23} - ES_{23}) = 0, \\ C_1(H_{31} - ES_{31}) + C_2(H_{32} - ES_{32}) + C_3(H_{33} - ES_{33}) = 0. \end{aligned}\right\} \quad (1.8)$$

Систему уравнений (1.8) можно решить, составив секулярный детерминант $|H_{jk} - ES_{jk}|$ (уравнение 1.9) и решая его для величины E. Затем значения E подставляются в уравнения (1.8) и определяются C_{ij}. Интегралы H_{jk} и S_{jk} нельзя точно вычислить, так как они получаются слишком сложными. Как раз с этого момента и начинаются расхождения между методом МОХ и более углубленными методами. Вместо попытки решить эти интегралы какими-либо приближенными способами в методе Хюккеля эти интегралы принимают постоянными параметрами и энергия орбиталей выражается через них. В главе 2 при изложении метода ВМО в качестве меры энергии мы будем использовать постоянные значения кулоновского (α) и резонансного (β) интегралов.

$$|H_{jk} - ES_{jk}| = \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \ldots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \ldots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & & & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \ldots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0. \quad (1.9)$$

Метод Хюккеля. Основные положения, на которых основан метод МОХ, применяемый для сопряженных π-систем, состоят в следующем.

1) $H_{jj} = \alpha$;

2) $H_{jk} = \beta$, если атомы j и k связаны друг с другом, и $H_{jk} = 0$, если атомы j и k не связаны;

3) $S_{jj} = 1$; $S_{jk} = 0$ для $j \neq k$;

4) σ-связи локализованы, и их можно рассматривать как жесткий скелет, окруженный π-электронами.

Интеграл α, называемый *кулоновским интегралом*, представляет собой энергию электрона на $C2p$-орбитали. Если рассматривать

лишь чисто углеродные системы, то предположение, что для всех атомов H_{jj} одинаковый, является хорошим приближением; при введении в π-систему гетероатома α уже не является постоянной величиной. Интеграл β обычно называют *резонансным интегралом*. Он представляет собой энергию взаимодействия двух атомных орбиталей на соседних атомах j и k. Предположение, что интеграл β всегда одинаков, довольно сомнительно, так как в сопряженных углеводородах степень взаимодействия двух АО может сильно меняться. Например, в бутадиене (рис. 1.23) взаимодействие между первым и вторым атомами углерода будет иным, чем взаимодействие между двумя внутренними атомами, так как длины связей между этими атомами сильно различаются.

Интеграл S_{jk} называется *интегралом перекрывания*; для $j = k$ он равен 1. Поскольку для атомных орбиталей $\int \psi_j^2 d\tau = 1$ (условие нормировки; разд. 1.3), предположение, что $S_{jj} = 1$, вполне оправдано. Однако предположение, что $S_{jk} = 0$ для $j \neq k$, например для соседних атомов ($k = j + 1$), совершенно некорректно (по расчетам Робертса, в этом случае $S_{jk} = 0{,}25$).

Четвертое предположение — о том, что σ-связи локализованы, — по-видимому, вполне приемлемо.

После всего сказанного очевидно, что в методе МОХ используется так много сомнительных предположений, что он не может давать хорошие результаты. Тем не менее это не так: для π-систем рассчитанные свойства очень хорошо согласуются с экспериментом. Исследования, проведенные М. Дьюаром, показали, что этот факт обусловлен удачным взаимным сокращением ошибок, а также характером молекул, к которым этот метод применим (сопряженные π-системы).

Используя предположения Хюккеля, для аллильной π-системы из уравнений (1.8) и (1.9) получаем

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

Деля на β и принимая

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x,$$

упрощаем эту матрицу:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Далее этот детерминант разбиваем на (2 × 2)-детерминанты путем суммирования произведений каждого члена верхнего ряда на множитель, который определяется правилом: множитель j-го члена есть детерминант, полученный путем удаления j-и колонки и верхнего ряда матрицы:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} + 0\begin{vmatrix} 1 & x \\ 0 & x \end{vmatrix}.$$

Заметим, что четные члены при разбиении матрицы всегда должны быть отрицательны. Детерминант типа (2 × 2) решается простым перекрестным умножением и вычитанием произведений:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1.$$

В результате получаем уравнение

$$x(x^2 - 1) - 1(x) = 0,$$

откуда $x = +\sqrt{2}\beta$, 0 и $-\sqrt{2}\beta$.

Таким образом, энергии аллильных π-орбиталей, измеренные относительно несвязывающего уровня α, будут иметь значения $\sqrt{2}\beta$, 0 и $-\sqrt{2}\beta$, т. е. $1{,}41\beta$ и $-1{,}41\beta$. Отметим, что эти энергии очень близки к величинам, рассчитанным методом возмущений (1,5; 0 и −1,5; см. рис. 2.11 в гл. 2).

Общая энергия π-электронов аллильной системы определяется выражением

$$E_\pi = \sum_i n_i E_i,$$

где n_i — число электронов на орбитали i. Следовательно,

для катиона $\oplus$ $E_\pi = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta)$,

для радикала $\cdot$ $E_\pi = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha$,

для аниона $\ominus$ $E_\pi = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha$,

где множитель 2 соответствует двум электронам на *данной орбитали*. Напомним, что α и β — отрицательные величины.

Энергию стабилизации (ΔE_π) в результате сопряжения можно оценить сравнением с энергией локализованной системы с помощью уравнения

$$E_{\text{лок}} = n_\pi(\alpha + \beta) + n_i\alpha,$$

где n_π — число электронов на двойных связях (для аллильной системы $n_\pi = 2$), а n_i — число неподеленных электронов (для аллильного катиона — 0, для радикала — 1, для аниона — 2). Таким образом, для всех трех частиц — катиона, радикала и аниона —

$$\Delta E_\pi = E_\pi - E_{\text{лок}} = 2(\sqrt{2} - 1)\beta = 0{,}82\beta.$$

Коэффициенты можно определить подстановкой соответствующих значений E в вариационное уравнение с применением условия нормировки

$$\sum_i C_i^2 = 1.$$

Для аллильной системы вариационные уравнения имеют вид

$$C_1x + C_2 = 0,$$
$$C_1 + C_2x + C_3 = 0,$$
$$C_2 + C_3x = 0,$$

где $x = \sqrt{2}$, 0 и $-\sqrt{2}$. Если $x = -\sqrt{2}$, то

$$-\sqrt{2}C_1 + C_2 = 0,$$
$$C_1 - \sqrt{2}C_2 + C_3 = 0,$$
$$C_2 - \sqrt{2}C_3 = 0.$$

Из первого уравнения $C_2 = \sqrt{2}C_1$.
Подстановкой во второе уравнение получим

$$C_1 = C_3.$$

Условие нормировки дает

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1.$$

Следовательно, $C_1 = 1/2$, $C_2 = 1/\sqrt{2}$ и $C_3 = 1/2$.
Таким образом, нижняя орбиталь аллильной π-системы имеет вид

$$\Psi_1 = 1/2\psi_1 + 1/\sqrt{2}\psi_2 + 1/2\psi_3.$$

Решения для $x = 0$ и $x = \sqrt{2}$ дают две другие аллильные π-орбитали.

1.10.2. РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Метод Хюккеля был разработан в 1931 г. С тех пор появилось много других квантовомеханических методов расчета свойств молекул, основанных на теории молекулярных орбиталей. Особенно широко расчетные методы стали использоваться в последние годы, что связано с интенсивным развитием вычислительной техники и разработкой высокоэффективных математических алгоритмов. В настоящее время расчеты молекул постепенно становятся все более доступными и необходимыми в работе химика-экспериментатора.

Расчетные методы делятся на две группы: *неэмпирические* и *полуэмпирические*. Для проведения строго неэмпирических расчетов требуется лишь знание величин нескольких фундаментальных физических констант: постоянной Планка, скорости света, массы и заряда электрона и ядер. Однако неэмпирический расчет требует больших затрат машинного времени. Неэмпирические методы из-за колоссальных объемов расчетов применимы только для молекул, содержащих 15–20 атомов и 100–150 электронов. Для расчета более сложных молекул применяют полуэмпирические методы, к которым можно отнести и рассмотренный выше метод Хюккеля. В полуэмпирических методах некоторые интегралы не вычисляются, а берутся как параметры, которые калибруются для атомов разных элементов (H, C, O, N и т. д.) так, чтобы получилось наилучшее совпадение рассчитанных свойств с экспериментом. Например, в методе Хюккеля такими параметрами являются интегралы α и β.

Метод Хюккеля (МОХ), а также так называемый расширенный метод Хюккеля (РМХ), предложенный Р. Гофманом в 1963 г. для расчета не только π-, но и σ-орбиталей, представляют собой наиболее упрощенные полуэмпирические расчеты, в которых полностью пренебрегают взаимодействием между различными электронами, входящими в состав молекулы. Другая группа разработанных в настоящее время полуэмпирических методов (в эту группу входят известные методы. CNDO (Дж. Попл, 1965), пригодный для расчета дипольных моментов, длин связей, валентных углов, силовых констант и спектров ЯМР; INDO, приспособленный для расчета спектров ЭПР и геометрии молекул и радикалов, и MNDO (М. Дьюар, 1975), применяемый для расчета теплоты образования, потенциалов ионизации и длин связей) основана на *теории самосогласованного поля* (ССП), предложенной в 1927 г. Д. Хартри и затем усовершенствованной В. А. Фоком. На первой ступени расчета по Хартри—Фоку вычисляют волновую функцию (орбиталь) для каждого электрона в данной молекуле. Затем учитывают влияние на

один электрон усредненного во времени распределения заряда всех других электронов (и ядер) и таким путем получают улучшенную волновую функцию этого электрона. Этот процесс повторяют для второго электрона, третьего и т. д., пока не получатся улучшенные волновые функции для всех электронов. Получив набор таких улучшенных функций (орбиталей), их вторично улучшают для первого, второго, третьего электрона и т. д. Расчет таким методом последовательного приближения прекращают, когда волновые функции перестают изменяться при очередной операции улучшения.

Метод Хартри—Фока используется и в неэмпирических расчетах. Для его применения необходимо иметь стандартный набор базисных функций (орбиталей) для каждого атома, который зависит только от атомного номера Так, для каждого атома Н в молекуле будет один базисный набор, для каждого С—другой и т. д. В простейшем варианте расчета используется минимальный базис, при котором число атомных орбиталей достаточно лишь для размещения всех его электронов. Полученные таким образом молекулярные орбитали будут жестко ограниченными, сковывающими свободу движения электронов. При расширении базисного набора атомных орбиталей (например, при включении в него помимо *s*- и *p*-орбиталей также и *d*-функции) число регулируемых коэффициентов в вариационном уравнении увеличится, что приведет к более приемлемому представлению молекулярных орбиталей. При очень широком базисе получатся «эластичные» орбитали, почти не сковывающие движение электронов. В результате можно близко подойти к пределу, который называется *пределом Хартри—Фока.*

Однако даже при хорошем, правильно выбранном базисе энергии молекул, рассчитанные методом ССП (относительно энергий ядер и электронов—обычной точки отсчета в квантовохимических расчетах), всегда больше экспериментальных значений. Это связано с тем, что учитывается только усредненное во времени электростатическое взаимодействие между электронами. На самом деле движение любого электрона коррелирует с движением любого другого электрона, находящегося в его окрестностях. Если на орбиталях около одного ядра находятся два электрона и один из них расположен вблизи ядра, то второй электрон имеет меньшую вероятность находиться вблизи ядра по сравнению с этой вероятностью в отсутствие первого электрона. Такая корреляция движения электронов (электронная корреляция) уменьшает электростатическое отталкивание между электронами и стабилизирует молекулу.

Для учета энергии электронной корреляции чаще всего применяют метод конфигурационного взаимодействия. На орбиталях, полученных методом Хартри—Фока, электроны можно разместить

по-разному. Определенное размещение электронов по орбиталям называется электронной конфигурацией. Основному состоянию молекулы соответствует электронная конфигурация ψ_0. В обычных молекулах в электронной конфигурации ψ_0 все электроны расположены парами на низших орбиталях. При возбуждении одного электрона возникает однократно возбужденная конфигурация, при возбуждении двух электронов — двукратно возбужденная конфигурация и т. д. Линейная комбинация невозбужденной и различных возбужденных электронных конфигураций дает полную волновую функцию молекулы, в которой уже учтена энергия электронной корреляции. При учете всех возможных конфигураций (в рамках данного базисного набора) можно прийти к пределу полного конфигурационного взаимодействия.

Ниже приведена карта Хегре—Радома—Шлайера—Попла, на которой показаны пути улучшения расчетов молекул. Работа химика-теоретика проводится в рамках центрального поля, которое на карте заштриховано. Простейшая модель молекулярных орбиталей получается методом Хартри—Фока с минимальным базисом. Улучшение базисного набора соответствует движению по карте вниз. Движение слева направо соответствует улучшению способа учета электронной корреляции. Исследования ведутся по пути улучшения или базисного набора, или электронной корреляции, или того и другого.

	Хартри-Фок	Улучшение электронной корреляции →	Полное конфигурационное взаимодействие
	Улучшение базисного набора ↓	A, B	
Идеальный базисный набор	Предел Хартри-Фока		Точное решение уравнения Шредингера

Метод, указанный на диаграмме точкой B, находится на более высоком теоретическом уровне, чем метод A, поскольку точка B по сравнению с точкой A лежит правее и ниже. Однако метод на более высоком теоретическом уровне не обязательно даст более точные результаты расчета конкретных свойств молекул.

Часто более точные результаты получают методом более низкого теоретического уровня (*A*), чем методом более высокого уровня (*B*). В каждом конкретном случае в соответствии с имеющейся документацией выбирают тот метод расчета, который наиболее адекватен поставленной задаче.

1.11. СПАРИВАНИЕ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

1.11.1. ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Теория молекулярных орбиталей, как мы видели, является естественным распространением на молекулы тех идей, которые сначала были использованы для объяснения электронного строения атомов. Однако молекулярно-орбитальная теория строения молекул исторически не была первой; просто она очень быстро развилась из-за того, что ее легче приспособить для расчетов на ЭВМ, чем другие теории. Исторически первой была *теория валентных связей*, которая используется и в настоящее время.

В отличие от метода молекулярных орбиталей основная идея метода валентных связей состоит в предположении, что атомные орбитали в молекуле в известной мере сохраняют свою индивидуальность. Волновая функция многоэлектронной молекулы строится путем спаривания орбиталей отдельных атомов, а понятие «молекулярная орбиталь» в теории валентных связей просто не нужно.

В качестве примера рассмотрим простую молекулу BeH_2. В основном состоянии атом Be имеет электронную конфигурацию $1s^22s^2$ (разд. 1.4.3). В химических соединениях бериллий двухвалентен, поэтому его валентные электроны (на уровне с $n = 2$) нужно распарить на орбитали $2s$ и $2p$. Следовательно, электронная конфигурация валентного состояния атома Be будет $1s^22s2p$. Таким образом, в образовании химических связей в молекуле BeH_2 участвуют четыре валентные АО: $\{$Be$2s$, Be$2p$ и $H_A 1s$ и $H_B 1s\}$ (индексы *A* и *B* соответствуют разным атомам водорода). Совокупность всех АО, т. е. $\{$Be$2s$, Be$2p$, $H_A 1s$ и $H_B 1s\}$, называется *конфигурацией*.

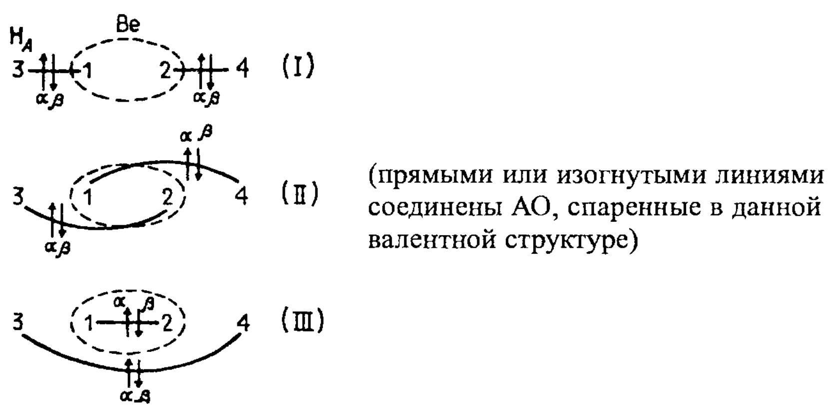
Полная волновая функция молекулы включает две части: координатную и спиновую. Согласно теории, координатная волновая функция записывается как произведение АО:

$$\psi^{\text{коорд}} = [\text{Be}2s(1)][\text{Be}2p(2)][\text{H}_\text{A}1s(3)][\text{H}_\text{B}1s(4)],$$

где цифрой в круглых скобках отмечен условный порядковый номер каждого электрона.

Затем $\psi^{\text{коорд}}$ нужно умножить на спиновую волновую функцию $\Theta^{\text{спин}}$, что требует очень громоздких алгебраических вычислений.

Суть состоит в том, что необходимо из N электронов, участвующих в образовании химических связей в молекуле, составить $N/2$ комбинаций путем спаривания α- и β-спинов. Но разбиение молекулярных электронов на пары, внутри которых спариваются спины, можно осуществить многими способами. В случае BeH_2 вариантов разбиения три:



(прямыми или изогнутыми линиями соединены АО, спаренные в данной валентной структуре)

Каждому варианту разбиения соответствует функция, называемая *валентно-связной* (ВС), или просто *валентной структурой*. Число валентных структур (n), достаточное для описания многоэлектронных молекул по формуле Гайтлера—Румера, составляет

$$n = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!\left(\frac{N}{2}+1\right)!},$$

где N — число спаривающихся валентных орбиталей. Для BeH_2 $N = 4$, т.е. $n = 2$, и следовательно, из трех валентных структур нужны только две. Какие же из этих структур выбрать? С математической точки зрения это безразлично, но химик, безусловно, отдаст предпочтение структурам (I) и (II), так как обе схемы спаривания атомных орбиталей графически легко отождествляются с классической структурной формулой H—Be—H. Структуру III можно рассматривать как «молекулу водорода плюс атом бериллия», но не как соединения BeH_2, поскольку в ней атомы H и Be не связаны.

H· ·· Be ·H

Тогда полная волновая функция молекулы BeH_2 примет вид

$$\psi_{\text{ВС}} = \psi^{\text{коорд}}(C_{\text{I}}\theta_{\text{I}} + C_{\text{II}}\theta_{\text{II}}),$$

где индекс ВС означает, что расчет проводился в рамках метода валентных связей. Атомные орбитали Be2s и H_A1s и атомные

орбитали Be2*p* а H_B1s в структуре (I) называются *спаренными*. В структуре II спарены орбитали Be2*p*$-H_A1s$ и Be2*s*$-H_B1s$, а в структуре III — орбитали Be2*s*$-$Be2*p* и H_A1s-H_B1s.

1.11.2. МНОГОСТРУКТУРНОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Электронное строение молекул в ряде случаев не удается удовлетворительно передать с помощью обычных классических структурных формул. Например, классические формулы H$-$F или Na$-$Cl явно недостаточны для понимания свойств этих соединений. Чтобы скомпенсировать этот недостаток графических формул, их разными способами модифицируют. Например, валентный штрих заменяют на стрелку, показывающую направление смещения электронной пары, с указанием частичных зарядов, возникающих на атомах:

$$H^{\delta+} \rightarrow F^{\delta-}.$$

Приведенная формула полярной молекулы HF является примером одноструктурного графического изображения строения молекул, для которых классический валентный штрих не вполне достаточен. В классической формуле H$-$F валентный штрих отражает лишь главное отношение между атомами H и F, а именно тот факт, что H и F в молекуле HF связаны σ-связью, но он не отражает существенного свойства этой связи — ее полярность. Вторым возможным способом отображения полярных свойств молекулы HF может быть многоструктурное описание этой молекулы с помощью двух предельных структур, — ковалентной и ионной:

$$\underset{\text{ковалентная}}{H-F} \leftrightarrow \underset{\text{ионная}}{H^{+}F^{-}}.$$

Обоюдоострая стрелка между крайними структурами означает не равновесие между ковалентной структурой и ионной парой (хотя HF действительно легко ионизируется в растворах), а только тот факт, что истинное электронное строение этой молекулы является средним между чисто ковалентным и чисто ионным. (Можно вычислить, что ионность связи H$-$F составляет приблизительно 40%.)

Многоструктурное изображение строения молекул впервые ввел в химию Л. Полинг, построивший теорию резонанса, которая особенно широко применялась в органической химии в 30–50-х годах. Согласно теории резонанса, в тех случаях, когда строение

молекулы невозможно с достаточной степенью точности описать одной классической структурой, берут другие возможные для данной молекулы классические структуры, набор которых называется *каноническим* или *резонансным.* Суперпозиция (наложение друг на друга) таких классических структур приводит к так называемому «резонансному гибриду», который и отражает истинное электронное строение молекулы.

Главное требование, которое ни в коем случае нельзя нарушать, состоит в том, что во всех канонических структурах положение ядер в молекуле остается одним и тем же, т. е. канонические структуры не отличаются одна от другой длинами связей или углами между связями; отличие состоит лишь в распределении электронов. Но в реальных молекулах при изменении электронной конфигурации должна обязательно измениться и конфигурация ядер. Отсюда следует, что ни одна отдельная резонансная структура не отвечает реально существующему состоянию молекулы и не может быть так, что между отдельными резонансными структурами осуществляются быстрые спонтанные переходы.

Ниже приведены некоторые примеры резонанса между каноническими классическими структурами органических молекул.

бензол; (две шестиугольные структуры с чередующимися двойными связями) $\leftrightarrow$ **(структуры Кекуле)**

илиды фосфора $R_2\overset{\ominus}{C}-\overset{\oplus}{P}R_3 \leftrightarrow R_2C=PR_3$

озон $O=\overset{\oplus}{O}-O^{\ominus} \leftrightarrow {}^{\ominus}O-\overset{\oplus}{O}=O \leftrightarrow \cdot O-O-O\cdot \leftrightarrow$ (цикл из трёх атомов O)

(цвиттер—ионы) **(бирадикал)** **(цикл)**

диазометан $CH_2=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N} \leftrightarrow \overset{\ominus}{C}H_2-\overset{\oplus}{N}\equiv N \leftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2-N=\overset{\ominus}{N}$

енолят-ионы $R_2\overset{\ominus}{C}-C(=O)R' \leftrightarrow R_2C=C(O^{\ominus})R'$

О «резонансном гибриде» как замене классической формулы имеет смысл говорить лишь в том случае, если для данной молекулы можно представить две химически одинаковые или почти одинаковые канонические структуры. Например, структуры Кекуле для бензола химически «выглядят» совершенно одинаково и поэтому в «резонансе» равноправны. С другой стороны, соединения IV и

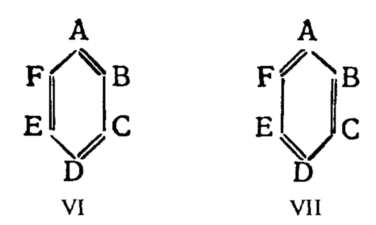
V нельзя считать резонансными структурами, так как это химически разные вещества, которые можно разделить по температурам кипения или хроматографическими методами.

H_3C H_3C

(IV) (V)

Теория резонанса возникла в результате развития структурной теории, когда стало ясно, что электронное строение многих молекул не удается удовлетворительно описать на языке классических структурных формул. Можно заметить, что многоструктурное описание электронного строения молекул через канонические формулы удивительно похоже на представление полной волновой функции в методе валентных связей через компоненты, каждому из которых соответствует определенная схема спаривания орбиталей (см. разд. 1.11.1). На этом основании метод валентных связей нередко рассматривают как математическое обоснование теории резонанса. На самом же деле аналогия между теорией резонанса и теорией валентных связей связана только с общей методикой решения научных задач, когда приходится какое-то свойство или явление разлагать на компоненты, реальность которых вовсе не обязательна. При многоструктурном описании реальную молекулу «разлагают» на фиктивные «резонансные структуры», а в методе валентных связей полную волновую функцию разлагают на фиктивные «компоненты», которым могут отвечать фиктивные резонансные структуры.

Рассмотрим применение метода валентных связей более подробно на примере молекулы бензола, начав с формул Кекуле VI и VII:



Если атомы углерода пометить буквами A, B, ..., F, а π-электроны — цифрами 1, 2, ..., 6, то одну из π-связей можно записать как A(1)B(2) + A(2)B(1), поскольку формально она подобна отдельной молекуле этилена (рассматриваются атомы A и B, связанные $2p\pi$-электронами). Вторая двойная связь — это

C(3)D(4) + C(4)D(3), а третья — E(5)F(6) + E(6)F(5). Общая волновая функция для кекулевской структуры VI имеет вид

$$\psi_{BC}^{VI} = [A(1)B(2) + A(2)B(1)][C(3)D(4) + C(4)D(3)] \times$$
$$\times [E(5)F(6) + E(6)F(5)].$$

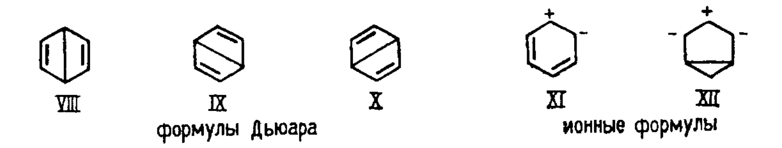
(Согласно теории волновые функции валентных связей перемножаются.)

Структура Кекуле, представленная такой функцией, накладывает ограничения на распределение $p\pi$-электронов: она не предусматривает накопления $p\pi$-электронной плотности между не связанными π-связью атомами углерода (например, между B и C). Поэтому волновую функцию «улучшают», суммируя ее с волновой функцией кекулевской структуры VII:

$$\psi = \psi_{BC}^{VI} + \psi_{BC}^{VII}.$$

Тогда получается более реалистичное описание молекулы бензола, поскольку для структуры VII волновая функция содержит члены B(1)C(2) + B(2)C(1) и т. д., которые в сочетании с членами волновой функции ψ_{BC}^{VI} дают право говорить о распределении $p\pi$-электронов по всему кольцу. Комбинация ψ_{BC}^{VI} и ψ_{BC}^{VII} приводит к уменьшению рассчитанной энергии молекулы.

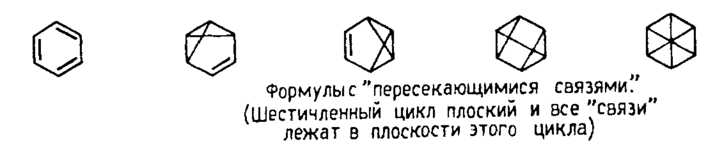
Помимо кекулевских структур в резонанс включают также структуры Дьюара VIII—X. Расчет показывает, что наилучшим образом энергия молекулы бензола согласуется с реальным значением, если положить, что вклад каждой структуры Дьюара составляет 6%, а каждой структуры Кекуле — 40%.



Однако дело не ограничивается резонансом лишь ковалентных структур Кекуле и Дьюара. Нужно учитывать также и вклад ионных структур типа XI и XII, которых так много (особенно для молекул более сложных, чем бензол), что их трудно даже просто написать, не пропустив ни одной.

В приведенной схеме расчета используются пять ковалентных схем спаривания орбиталей: две структуры Кекуле и три структуры Дьюара. Это является достаточным базисом, так как для бензола число валентных p-АО равно шести ($N = 6$, и следовательно, число независимых схем спаривания $n = 6!/[3!4!] = 5$). Однако есть и

другой способ расчета молекулы бензола, в котором используется лишь одна структура Кекуле и четыре структуры с «пересекающимися связями».


Формулы с "пересекающимися связями." (Шестичленный цикл плоский и все "связи" лежат в плоскости этого цикла)

Заранее не ясно, какой из наборов структур приведет к разумным с химической точки зрения результатам. Для молекулы бензола химически предпочтителен набор из структур Кекуле и трех структур Дьюара (если не учитывать ионные структуры).

Однако при изображении бензола формулой



места для теории резонанса в ароматическом ряду уже нет.

Таким образом, под термином «теория резонанса» в настоящее время не подразумевается ничего более, кроме определенного способа написания структурных формул.

Резонансные структуры не вытекают из квантовой механики, а в значительной степени выбираются или интуитивно, или на основании имеющегося опыта. Например, в кетонах длина связи C=O равна 1,22 Å, а в CO_2 — всего 1,15 Å, т. е. ближе к длине тройной связи C=O (по расчету 1,10 Å). В теории резонанса это объясняется недостаточной точностью классической формулы O=C=O и вводятся ионные структуры с тройной связью (ионноковалентный резонанс):

$$O{=}C{=}O \leftrightarrow \overset{\oplus}{O}{\equiv}C{-}\overset{\ominus}{O} \leftrightarrow \overset{\ominus}{O}{-}C{\equiv}\overset{\oplus}{O}$$

В органической химии существует ряд молекул, классическое структурное описание которых наталкивается на серьезные трудности. Это особенно относится к молекулам, содержащим кратные связи и неподеленные электронные пары у атомов, соседних с кратными связями. Для таких молекул применяют как одноструктурное описание с помощью формул со стрелками (см. гл. 2), так и многоструктурное описание рядом предельных структур. В этой книге в основном мы будем использовать формулы со стрелками, но в некоторых случаях будет применяться также и многоструктурное описание.

Глава 2

ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

2.1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ

Большинство органических веществ при обычных температурах являются жидкими или твердыми телами. Это означает, что отдельные органические молекулы притягиваются друг к другу. Твердые кристаллические вещества, состоящие из ковалентных молекул, образуют молекулярные кристаллы, в которых молекулы или группы молекул периодически симметрично повторяются. В жидкостях и твердых телах молекулы удерживаются близко друг около друга силами межмолекулярного притяжения, которые по своей сути являются электрическими силами и связаны с электронной структурой молекул. К электрическим свойствам молекул относятся дипольный момент и поляризуемость. Величина дипольного момента и поляризуемости показывает, насколько сильно молекулы притягиваются друг к другу.

2.1.1. ПОСТОЯННЫЙ ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ

Если два заряда ($+q$) и ($-q$) разделены расстоянием R, то они образуют диполь с величиной qR. Например, в молекуле метилфторида CH_3F у атома фтора имеется частичный, т. е. меньше единичного электронного заряда, отрицательный заряд, а у атома углерода (точнее, в электростатическом центре группы CH_3) — такой же по абсолютной величине положительный заряд. Значит, молекула CH_3F будет иметь дипольный момент, величина которого определяется полярностью и длиной связи C—F. Кроме величины диполь имеет направление, и условно принято считать, что он направлен от отрицательно заряженного конца к положительному.

CH_3———F
$+q$ $-q$
← R →
←——— $\mu = qR$
направление дипольного момента

Дипольные моменты (μ) обычно выражают в дебаях (Д), причем 1 Д $= 3{,}336 \cdot 10^{-3}$ Кл · м.

Таблица 2.1

Дипольные моменты и поляризуемость некоторых молекул

Молекула	μ, Д	$\alpha \cdot 10^{24}$, см^3
CCl_4 (четыреххлористый углерод)	0	10,5
$CHCl_3$ (хлороформ)	1,01	8,50
CH_2Cl_2 (дихлорметан)	1,57	6,80
CH_3Cl (хлорметан)	1,87	4,53
CH_4 (метан)	0	2,60
CH_3OH (метанол)	1,71	3,23
CH_3CH_2OH (этанол)	1,69	
C_6H_6 (бензол)	0	10,4
$C_6H_5CH_3$ (толуол)	0,36	
о-$(CH_3)_2C_6H_4$ (*орто*-ксилол)	0,62	
He	0	0,20
Ar	0	1,66

Значения дипольных моментов дают информацию о строении молекул и, кроме того, часто используются для проверки того, насколько верно вычислены молекулярные орбитали. На практике знание величин дипольных моментов необходимо, например, для подбора подходящего растворителя для данного твердого вещества, так как способность растворителя разрушать ионные кристаллы связана с его способностью сольватировать ионы и уменьшать электростатическое взаимодействие, удерживающее ионы в кристалле. Роль полярных молекул растворителя двойная. Во-первых, один конец диполя молекулы растворителя может электростатически притягиваться к иону противоположного знака и это уменьшает энергию иона. Во-вторых, в растворе уменьшается сила кулоновского взаимодействия между ионами. Это достигается следующим образом. Когда два иона находятся в вакууме на расстоянии R друг от друга, потенциальная энергия их взаимодействия пропорциональна $1/4\pi\varepsilon_0 R$, где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума ($8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Дж$^{-1}$ $\cdot$ Кл^2 $\cdot$ м$^{-1}$); однако когда они помещены в растворитель, энергия уменьшается до $1/4\pi\varepsilon_0\varepsilon R$, где ε — относительная (если ε_0 принять за единицу) диэлектрическая проницаемость растворителя. Величина ε частично определяется дипольным моментом растворителя и может оказывать большое влияние на силу кулоновского взаимодействия. Например, вода имеет $\varepsilon = 78$; это значит, что кулоновское взаимодействие в воде уменьшается почти на два порядка по сравнению с вакуумом.

Точную величину дипольного момента измеряют при исследовании вращательных спектров молекул в газовой фазе по сдвигу

линий в сильном электрическом поле (эффект Штарка). Если же молекула очень сложна, нелетуча или нестабильна в газовой фазе, то измерение обычно основано на определении относительной диэлектрической проницаемости ε образца в массе. Величины дипольных моментов для некоторых молекул приведены в табл. 2.1.

2.1.2. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

Если неполярную молекулу поместить в электрическое поле напряженностью E, она может приобрести дипольный момент. Это связано с тем, что электронное распределение в молекуле становится искаженным, а геометрические центры положительного и отрицательного зарядов, которые первоначально совпадали, теперь разделены. Величина такого индуцированного дипольного момента определяется выражением $\mu_{\text{инд}} = \alpha\varepsilon_0 E$, где α — коэффициент пропорциональности, называемый поляризуемостью. Поляризуемость имеет размерность объема (см^3 или Å^3) и возрастает с увеличением размеров молекулы (табл. 2.1). Если молекула имеет постоянный дипольный момент, то в электрическом поле к нему добавляется еще и индуцированный дипольный момент, поскольку полярные молекулы тоже поляризуемы. Тогда в общем виде связь с суммарной относительной диэлектрической проницаемостью выражается уравнением Дебая

$$N(\alpha + \mu^2/3\varepsilon_0 kT) = 3(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2),$$

где N — число молекул в единице объема образца; α — поляризуемость молекулы; μ — постоянный дипольный момент молекулы; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Таким образом, построив график зависимости правой части этого уравнения от $1/T$, по наклону линии можно определить $\mu^2/3\varepsilon_0 k$ и отсюда — постоянный дипольный момент молекулы, а по отрезку, отсекаемому от оси ординат при $1/T = 0$, — поляризуемость α. Последнее обусловлено тем, что при очень высоких температурах разупорядочивающий эффект теплового движения заставляет постоянный диполь вращаться настолько быстро, что его вклад в поляризацию усредняется до нуля и остается только индуцированный диполь, который располагается в направлении индуцирующего его поля и поэтому сохраняется (точнее, постоянно индуцируется) даже при самых высоких температурах.

Большие молекулы более поляризуемы, чем малые. Это связано с числом электронов. Поляризуемость молекулы зависит от силы, с которой ядерные заряды препятствуют искажению распределе-

ния электронов электрическим полем. Электрическое поле можно создать между обкладками конденсатора в физическом эксперименте, но каждая молекула обладает собственным локальным электрическим полем. Поэтому при достаточном сближении одна молекула попадает в поле другой и вследствие этого поляризуется. Если в молекуле мало электронов, то их распределение жестко контролируется зарядом ядра и поляризуемость низкая. Если молекула содержит большие атомы с множеством электронов, то степень ядерного контроля меньше, распределение электронов более рыхлое и поляризуемость больше. Поляризуемость можно рассчитать из волновой функции, но можно оценить и без расчетов. Рассмотрим атом с атомным номером Z.

Ясно, что любой одиночный атом не имеет постоянного дипольного момента, но диполь можно индуцировать, если приложить электрическое поле. Индуцирование дипольного момента — это сдвиг электронного заряда внутри атома. По-другому можно сказать, что индуцирование момента — это в какой-то степени возбуждение атома. Можно предположить, что способность поля индуцировать диполь будет прямо пропорциональна энергии его взаимодействия с электронами и обратно пропорциональна энергии, которую необходимо затратить на возбуждение атома. Мгновенный дипольный момент атома имеет величину порядка $-er$, где r — радиус атома, e — заряд электрона, и, следовательно, энергия взаимодействия с приложенным полем напряженностью E имеет порядок erE. Если принять, что энергия возбуждения составляет около половины величины потенциала ионизации атома I (т. е. половину величины энергии, необходимой для полного удаления электрона из атома), то индуцированный дипольный момент будет иметь величину порядка $-erE(erE/1/2I)$, так как мгновенный дипольный момент $(-er)$ «заморожен» в атоме на уровне, предопределенном соотношением энергии erE и $1/2I$. Следовательно, поляризуемость будет порядка $2e^2r^2/I\varepsilon_0)$, а поскольку число электронов равно Z, можно считать, что

$$\alpha \approx 2Ze^2r^2/\varepsilon_0 I.$$

Мы получили важное соотношение, показывающее, что поляризуемость увеличивается с возрастанием атомного номера (т. е. числа электронов), размеров атома и легкости возбуждения атома, что подтверждается экспериментальными результатами. Если перейти от атомов к молекулам, заключения будут те же самые. Так, гексан более поляризуем, чем бутан, так как он имеет больше электронов. Однако бутадиен тоже более поляризуем, чем бутан, несмотря на то что у него на четыре электрона меньше. Это связано с

тем, что бутадиен имеет подвижные π-электроны, которые более чувствительны к изменению электрического поля, чем σ-электроны (потенциал ионизации π-электронов связи C=C меньше потенциала ионизации σ-электронов). Поляризуемость играет важную роль в органической химии. Она влияет, например, на жесткость и мягкость кислот и оснований Льюиса (гл. 3), кислотность и основность молекул в газовой фазе (гл. 3), скорость нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (гл. 9) и т. д.

2.1.3. ВИДЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ ПРИТЯЖЕНИЯ

Наличие межмолекулярных сил мало сказывается на подвижности молекул в газовой фазе. В кристаллах взаимодействие между молекулами или ионами выражено сильно, поэтому образуются жесткие структуры. В жидкостях кинетическая энергия молекул сравнима с потенциальной энергией их взаимодействия. Силы притяжения, удерживающие молекулы вместе, носят название *ван-дер-ваальсовых сил.* Их можно подразделить на три типа: 1) диполь-дипольное взаимодействие между полярными молекулами, 2) взаимодействие диполь — индуцированный диполь и, наконец, 3) взаимодействие индуцированный диполь — индуцированный диполь, которое еще называют дисперсионным взаимодействием. Эти виды взаимодействия наряду с такими специфическими взаимодействиями, как водородная связь или перенос заряда в донорно-акцепторных комплексах, обусловливают наличие полимолекулярной структуры в жидкостях и молекулярных кристаллах, определяют температуры кипения и плавления вещества, а в газах обусловливают отклонения от идеального поведения. Ван-дер-ваальсовы силы притяжения обратно пропорциональны R^6, т. е. расстоянию между взаимодействующими диполями в шестой степени. Это значит, что ван-дер-ваальсово взаимодействие проявляется на малых расстояниях между молекулами и быстро убывает с увеличением этого расстояния.

Если две полярные молекулы находятся близко друг к другу, их диполи взаимодействуют. В жидкости одна молекула вращается во всех плоскостях относительно другой, поэтому можно ожидать, что при очень высоких температурах силы притяжения (когда диполи ориентированы по типу «голова к хвосту») будут уравновешиваться силами отталкивания (когда диполи ориентированы «голова к голове»). Однако при умеренных температурах преобладает тенденция диполей «выстраиваться в линию» с образованием такой предпочтительной конфигурации, когда силы притяжения преобладают над силами отталкивания.

Присутствие полярной молекулы вблизи другой молекулы, которая сама может быть как полярной, так и неполярной, оказывает на вторую молекулу поляризующее действие. Индуцированный диполь может затем взаимодействовать с дипольным моментом первой молекулы и тогда две молекулы становятся связанными одна с другой. Величина этого эффекта зависит как от величины постоянного дипольного момента первой молекулы, так и от поляризуемости второй молекулы. Важно, что при повышении температуры тепловое движение не может дезориентировать индуцируемый момент от направления индуцирующего момента, т. е. эффект притяжения сохраняется, даже если полярная молекула свободно вращается вблизи поляризуемой молекулы.

Легко поляризуемые неполярные молекулы хотя и не обладают постоянными дипольными моментами, но их электронные облака флуктуируют, поэтому их можно рассматривать как частицы, имеющие мгновенный дипольный момент, который постоянно меняет свою величину и направление. Если одна молекула быстро перешла в электронную конфигурацию, которая дает мгновенный диполь μ_1^*, то этот диполь будет поляризовать другую молекулу, индуцируя в ней мгновенный диполь μ_2^*. Диполи μ_1^* и μ_2^* притягиваются друг к другу. Хотя направление диполя μ_1^* будет изменяться и далее, вторая молекула будет реагировать на это изменение и эффект притяжения все время сохраняется. Величина таких дисперсионных сил, или сил Лондона, зависит от поляризуемости обеих молекул.

Обобщенное выражение для всех трех видов ван-дер-ваальсовых взаимодействий имеет вид

$$V = -C_6/R^6,$$

где V — потенциальная энергия; R — расстояние; C_6 — некоторый коэффициент, зависящий от природы молекул.

Хотя для всех трех типов взаимодействий энергия изменяется пропорционально R^{-6}, только диполь-дипольное взаимодействие зависит от температуры и при очень высоких температурах энергия стремится к нулю. Это связано с тем, что тепловое движение не может нарушить взаимную ориентацию постоянного и индуцируемого диполей или двух индуцируемых диполей.

2.1.4. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ ОТТАЛКИВАНИЕ И ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ РАДИУСЫ

На основании ранее изложенного создается впечатление, что молекулы стремятся только притягиваться друг к другу. Тем не менее если они очень сближаются друг с другом, когда приходят в соприкосновение заполненные электронные оболочки атомов,

Таблица 2.2

Ван-дер-ваальсовы ($R_{вдв}$) и ковалентные ($R_{ков}$) радиусы (в Å)

Атом	$R_{вдв}$	$R_{ков}$	Атом	$R_{вдв}$	$R_{ков}$
H–	1,20	0,30	N–	1,55	0,70
F–	1,47	0,64	N=	1,55	0,60
Cl–	1,75	0,99	N≡	1,60	0,55
Br–	1,85	1,14	P–	1,80	1,10
I–	1,98	1,33	As–	1,85	1,21
O–	1,52	0,66	C–	1,70[a]	0,77
O=	1,50	0,55	C=	1,77[б]	0,665
S–	1,80	1,04	C≡	1,78	0,60
Se–	1,90	1,17	Si–	2,1[в]	1,17
Te–	2,06	1,37			

Примечание. [a] Радиус групп CH_3– или –CH_2–, [б] средняя полутолщина ароматических колец, [в] радиус группы SiH_3–.

входящих в состав молекулы, над силами притяжения начинают преобладать силы отталкивания. Например, два атома гелия на больших расстояниях слабо притягиваются друг к другу (поэтому существует жидкий гелий), но при тесном сближении, в силу того, что молекула He_2 образоваться не может (гл. 1, разд. 1.6), они отталкиваются, поскольку принцип Паули запрещает проникновение заполненных электронных оболочек друг в друга. Отталкивание резко возрастает с уменьшением расстояния; описать его очень сложно, так как оно зависит от конкретной электронной структуры частиц.

В настоящее время наряду с эмпирическими подходами для изучения межмолекулярных взаимодействий все чаще используются методы квантовой химии. Расчеты потенциальных поверхностей (зависимости энергии взаимодействия от расстояния между молекулами и их взаимной ориентации) проведены для многих пар молекул. Эти расчеты позволили не только количественно описать межмолекулярные взаимодействия, но и разобраться в их физической природе. Оказалось, что во многих случаях межмолекулярное взаимодействие в значительной степени определяется переносом заряда с одной молекулы на другую, что не учитывали классические представления.

Расстояние, на котором силы притяжения и отталкивания равны, известно под названием *ван-дер-ваальсового расстояния.* Для данной пары атомов, соприкасающихся при контакте двух молекул, это расстояние зависит от природы других атомов, с которыми

Таблица 2.3

Длина простых связей (Å)

	sp^3-C	sp^2-C	*sp*3-C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I
H	1,09	1,08	1,06	1,01	0,96	0,92	1,48	1,44	1,34	1,27	1,41	1,61
sp^3-C	1,54	1,51	1,46	1,47	1,43	1,37	1,87	1,84	1,82	1,77	1,94	2,16
sp^2-C		1,48	1,43	1,43	1,36	1,33	1,84	1,83	1,76	1,71	1,87	2,09
sp-C			1,38	1,35		1,29	1,82	1,78	1,70	1,64	1,80	1,99
N				1,45	1,41	1,36	1,74	1,67	1,70	1,77		
O					1,48	1,42	1,63	1,57	1,60	1,70		1,89
F						1,42	1,58	1,54	1,56	1,63	1,76	1,80
Si							2,33	2,25	2,15	2,02	2,18	2, 44
P								2,21	2,10	2,03	2,14	2,46
S									2,05	2,03	2,26	
Cl										1,99	2,14	2,32
Br											2,28	2,48
I												2,67

Примечание. Для каждой конкретной молекулы длины связей могут отличаться от приведенных из-за разницы в состояниях окисления, пространственного влияния заместителей, мезомерных эффектов и т. д.

они связаны в молекуле, от относительной ориентации атомов по отношению к образуемым ими ковалентным связям и т. д. Тем не менее в известной степени эти ван-дер-ваальсовы расстояния можно выразить как сумму параметров, называемых *ван-дер-ваальсовыми радиусами* рассматриваемой пары атомов. Некоторые ван-дер-ваальсовы радиусы приведены в табл. 2.2. В этой же таблице приведены так называемые *ковалентные радиусы*, сумма которых определяет длину ковалентной связи между данной парой атомов. Ковалентные радиусы атомов, связанных простыми связями, обычно на 0,7–0,8 Å короче ван-дер-ваальсовых, однако они зависят от различия в электроотрицательности между связанными атомами, типа связи между атомами (простая, двойная, тройная) и т. д. В соответствии с этим меняются и длины ковалентных связей (табл. 2.3 и 2.4).

Величины ван-дер-ваальсовых радиусов определяют размеры и форму органических молекул, предпочтительную конформацию и наиболее стабильную конфигурацию. Например, в *трет*-бутилциклогексане, имеющем форму «кресла» (см. гл. 24), *трет*-бутильная группа всегда занимает экваториальное положение. Это связано с тем, что в аксиальной конформации из-за больших размеров (т. е. из-за большого ван-дер-ваальсова радиуса) *трет*-

Таблица 2.4

Длина кратных связей (см. примеч. к табл. 2.3)

Связь	Длина (Å)	Связь	Длина (Å)
sp^2-C=C-sp^2	1,34	sp^2-C=N	1,30
sp^2-C=C-sp	1,34	sp-C=N	1,21
sp-C=C-sp	1,28	C≡N	1,16
C≡C	1,20	sp^2-C=S	1,70
sp^2-C=O	1,22	sp-C=S	1,56
sp-C=O	1,16	N=N	1,25
		N=O	1,17

бутильной группы будет проявляться пространственное отталкивание между нею и аксиальными атомами водорода в положениях 3 и 5 (1,3-диаксиальное отталкивание, см. гл. 22):

неустойчивая конформация (заштрихована область взаимного проникновения заполненных орбиталей)

устойчивая конформация (*a*-экваториальная, *e*-аксиальная группы)

С пространственными (стерическими) факторами мы постоянно будем сталкиваться в последующих главах этой книги. Они искажают симметрию молекул (например, превращают тетраэдр в неправильную фигуру), препятствуют свободному вращению вокруг σ-связей, сильно влияют на скорость химических реакций, так как объемистые группы мешают подходу реагента к реакционному центру молекулы, и т. д.

2.2. ТЕОРИЯ СМЕЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР

В предыдущей главе, рассматривая молекулярные орбитали простейших двухатомных молекул, мы обратили внимание на существенное различие между неполярными гомоядерными молекулами типа A—A (например, H_2, N_2, O_2) и полярными гетероядерными молекулами типа $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ (например, HF, HCl и т. д.). Это различие состояло в том, что занятые (связывающие) МО полярных молекул $A^{\delta+} \rightarrow B^{\delta-}$ сконцентрированы главным образом на более электроотрицательном атоме B, а на менее электроотрицателыюм атоме

А плотность занятых орбиталей меньше. Орбитали неполярных молекул А—А имеют симметричный вид, т. е. их плотность на правом и левом атомах А одинакова. Это относится как к σ-, как и к π-орбиталям.

Можно, следовательно, утверждать, что пара электронов, образующая связь в полярной молекуле А—В, бо́льшую часть времени «проводит» у атома В, чем у атома А, тогда как в неполярной молекуле А—А эта пара одинаково часто бывает у обоих атомов А. Альтернативное утверждение состоит в том, что в полярной молекуле А—В электронная пара, образующая связь между А и В, «*смещена*» в сторону В, а в неполярной молекуле А—А она «не смещена» ни к одному ни к другому атому. Такие эффекты рассматриваются в *теории электронных смещений*. В этой теории выбирают некоторую эталонную «молекулу для сравнения», обычно А—Н (Н — атом водорода), и затем электронное строение молекулы А—В рассматривают в сравнении с эталоном А—Н. Если, например, В — более электроотрицательный элемент, чем Н, в молекуле А—В электронная плотность у атома А должна быть меньше, чем у атома А в молекуле А—Н, а электронная плотность у атома В должна быть больше, чем у атома Н в молекуле А—Н. Схематически это отображают формулами с частичными зарядами и с прямыми (для электронов σ-симметрии) или изогнутыми (для электронов π-симметрии) стрелками, обозначающими смещение электронной плотности, вызванное заменой в молекуле А—Н атома водорода на атом В.

$$A^{\delta+} \longrightarrow B^{\delta-} \qquad\qquad A^{\delta+} \overset{\frown}{=\!=} B^{\delta-}$$

смещение σ-электронов — смещение π-электронов

Например взяв за стандарт молекулу метана, электронные формулы фторметана и формальдегида можно записать следующим образом:

$$CH_4 \qquad H_3C^{\delta+} \longrightarrow F^{\delta-} \qquad H_2C^{\delta+} \overset{\frown}{=\!=} O^{\delta-}$$

(стандарт) — фторметан — формальдегид

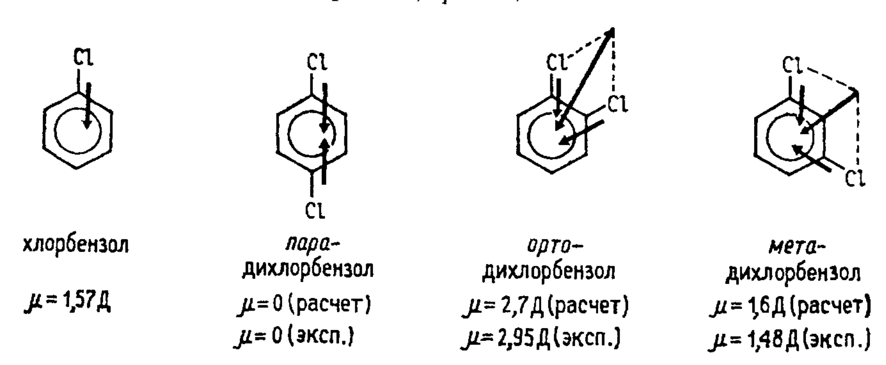
Теория электронных смещений возникла в 1920-х годах, задолго до широкого развития метода молекулярных орбиталей, которое, по существу, началось только в 1950-х годах (хотя первые работы В. Хюккеля по молекулярным орбиталям органических π-систем появились в начале 1930-х годов). Эта теория очень хорошо и просто объясняет большинство экспериментальных фактов, связанных со строением и реакционной способностью органических

соединений, поэтому она широко используется до настоящего времени. В последующих главах мы наряду с методом молекулярных орбиталей будем параллельно использовать и представления об электронных эффектах, развитых в теории смещений электронных пар.

2.2.1. ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ И ЭФФЕКТ ПОЛЯ

Дипольный момент молекулы можно рассматривать на основании двух принципиально различных подходов. Первый подход состоит в том, что общий дипольный момент представляют как векторную сумму диполей отдельных связей. Второй основан на рассмотрении молекулы как системы нескольких фрагментов, поляризующихся в поле, создаваемом диполем полярной группы.

Если рассматривать дипольный момент как векторную сумму, то очень легко объяснить, (почему такие молекулы, как метан, четыреххлористый углерод, *пара*-дихлорбензол, не имеют дипольного момента, а хлорбензол, *мета*- и *орто*-дихлорбензолы обладают дипольным моментом, причем $\mu_{орто} > \mu_{мета}$.

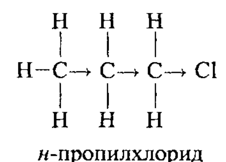


Приведенные данные для *орто*- и *мета*-дихлорбензолов показывают, что рассчитанные по векторной сумме значения дипольных моментов могут существенно отличаться от экспериментально определенных. В принципе, векторную сумму можно привести в точное соответствие с экспериментом, если учесть, что моменты связей C—Cl не постоянны и при переходе от одной молекулы со связью C—Cl к другой меняются. Однако такой подход был бы слишком тривиальным и не имел бы предсказательной ценности, поэтому дипольный момент данной связи рассматривают как постоянный параметр. В таком случае, считая дипольный момент связи sp^3-C—H постоянным, можно утверждать, что для любого насыщенного углеводорода (алкана), имеющего правильное строение с тетраэдрическими углами между связями (109,5°), дипольный

момент равен нулю. Это согласуется с экспериментом: до сих пор ни у одного алкана не найдено дипольного момента, несмотря даже на то, что многие из них не имеют правильного тетраэдрического строения (из-за пространственного отталкивания объемистых алкильных групп). Таким образом, мы видим, что в некоторых случаях векторная сумма правильно передает наблюдаемый дипольный момент, а в других случаях наблюдаются отклонения. Тогда говорят о наличии «эффекта», связанного с внутримолекулярным взаимодействием полярных групп, и стараются дать этому эффекту приемлемую физическую интерпретацию.

Если бы моменты связей были постоянными и все углы между связями были равны 109,5°, то все алкилхлориды AlkCl имели бы одинаковый дипольный момент. Однако экспериментальные данные, полученные в газовой фазе, этому не соответствуют. Метилхлорид CH_3Cl имеет дипольный момент 3,86 Д, этилхлорид CH_3CH_2Cl — 2,00 Д, *н*-пропилхлорид $CH_3CH_2CH_2Cl$ — 2,04 Д, изопропилхлорид $(CH_3)_2CHCl$ — 2,15 Д, *н*-бутилхлорид $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ — 2,11 Д, *трет*-бутилхлорид $(CH_3)_3CCl$ — 2,13 Д. Таким образом, видна тенденция к увеличению дипольного момента с увеличением размеров алкильной группы. Объяснение этого эффекта было дано Н. Льюисом в 1923 г.

Льюис, развивая идею о том, что в молекулах существуют особые устойчивые электронные образования — дублеты и октеты, предложил теорию индуцированного смещения электронных пар σ-связи от одного атома к другому. Главное в этой теории заключается в предположении, что электроны смещаются не поодиночке, а парами. Вследствие большого заряда ядра атома хлора электронная пара σ-связи C—Cl «проводит больше времени» около атома хлора, чем около соседнего атома углерода. Это и есть причина того, что в алкилхлоридах атом хлора несет частичный отрицательный заряд, а атом углерода — частичный положительный заряд. Из-за наличия этого положительного заряда атом углерода, связанный с хлором, притягивает электронные пары сильнее атома углерода, не связанного с электроотрицательным заместителем. Таким образом, атом хлора вызывает последовательное смещение электронных пар σ-связей по всей молекуле.



н-пропилхлорид

Стрелки показывают смещение электронных пар относительно «средних» положений, которые эти пары занимали бы в отсутствие атома хлора (в пропане). Атом хлора индуцирует частичный положительный заряд (положительный по отношению к заряду, который был бы в отсутствие хлора, т. е. в пропане) на связанном с ним атоме углерода. Этот заряд индуцирует меньший по величине положительный заряд на следующем атоме углерода, который индуцирует еще меньший положительной заряд на следующем атоме, и т. д. Такая способность заместителя воздействовать на σ-электронные пары вдоль цепочки атомов в теории электронных смещений *называется индуктивным эффектом.*

Таким путем можно объяснить, почему с удлинением углеродной цепочки дипольный момент хлоралканов возрастает. Под влиянием диполя связи C−Cl бывшие неполярными в незамещенных алканах связи C−C и (C−H) становятся полярными и диполи связей C−C складываются с диполем связи C−Cl. Например:

$H_3C{-}Cl$, μ_{C-Cl}; $\mu_{эксп} = 1{,}86$ Д

$H_3C{-}CH_2{-}Cl$, μ_{CC}, μ_{CCl}; $\mu_{эксп} = 2{,}00$ Д

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl$, μ_{CC}, μ_{CCl}; $\mu_{эксп} = 2{,}04$ Д

Представление об индуктивном эффекте объясняет, почему происходит изменение констант скоростей и равновесий при введении в молекулу какого-либо полярного заместителя. Например, индуктивный эффект хлора в 2-хлорэтиламине

$$\overset{\delta-}{Cl} \leftarrow \overset{\delta+}{CH_2} \leftarrow \overset{\delta\delta+}{CH_2} \leftarrow \overset{\delta\delta\delta+}{NH_2}$$

делает атом азота более положительным, чем он был бы при отсутствии хлор-заместителя (в этиламине). Следовательно, атом азота будет сильнее притягивать имеющуюся у него электронную пару и будет менее склонен разделять ее с протоном при образовании аммонийной соли ($RNH_2{+}HCl{\rightarrow}RN_3^+Cl^-$), чем этиламин. Поэтому введение хлора в качестве заместителя в молекулу этиламина должно уменьшить основность амина, что и наблюдается экспериментально. Однако этот наблюдаемый эффект хлора качественно можно объяснить также и *эффектом поля.*

Эффект поля обусловлен взаимодействием диполя Cl−C с положительным зарядом на азоте и передается через среду, разделяющую диполь от заряда, по кратчайшему расстоянию. Эффект

Таблица 2.5

Индуктивные эффекты групп

Отталкивание электронов (+*I*)	Притяжение электронов (−*I*)
$-B(OH)_2 > -CH_3$ H нулевой эффект (по определению)	$-NH_2 < -OH < -F$
	$-NH_2 < -NHCOCH_3 <$
$-\overset{\ominus}{B}(OH)_3 > -COO^{\ominus} > -B(OH)_2 > CH_3$	$< -NHCOCF_3 < -N(CF_3)_2 < NO_2 <$
$-Se^- > -S^- > -O^-$	$< -\overset{+}{N}(CH_3)_3 < -\overset{+}{N}\equiv N$
$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 >$	$-OH < -OCH_3 < -OCF_3$
$> -CH_2CH_3 > -CH_3$	$-I < -Br < -Cl < -F$
	$-CH(CF_3)_2 \approx -COOC_2H_5 < -C\equiv N$

поля зависит от диэлектрической проницаемости среды. Поскольку положительный заряд диполя Cl−C ближе к атому азота аминогруппы, диполь дестабилизирует положительный заряд на азоте.

$Cl^{\delta-}-\overset{\delta+}{C}H_2-CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3$ (⟹ направление диполя Cl−C)

Таким образом, эффект поля тоже должен уменьшать основность амина. В большинстве случаев индуктивный эффект и эффект поля действуют в одном направлении. Поэтому отделить один эффект от другого очень трудно и их часто рассматривают совместно. Комбинацию индуктивного эффекта и эффекта поля называют полярным эффектом. Однако используют и простой термин «*индуктивный эффект*», подразумевая, что в это понятие включаются и индуктивный эффект Льюиса, и эффект поля. В данной книге оба термина применяются на равных правах.

Количественной мерой полярных (индуктивных) эффектов являются безразмерные константы заместителя σ, входящие в уравнение Гаммета—Тафта (см. гл. 3, разд. 3.4). Качественные ряды изменения индуктивных эффектов различных групп приведены в табл. 2.5. По классификации Ингольда электроноакцепторные группы обладают отрицательным индуктивным эффектом (−*I*), а электронодонорные — положительным индуктивным эффектом (+*I*).

При анализе табл. 2.5 можно сделать ряд полезных заключений, которые помогают оценить относительную силу индуктивного эффекта различных групп.

Основные выводы следующие.

1. Групп, притягивающих σ-электроны (σ-акцепторных), т. е. обладающих отрицательным индуктивным эффектом, гораздо больше, чем групп, отталкивающих σ-электроны (σ-донорных), т. е. обладающих положительным индуктивным эффектом. Дело в том, что в качестве нулевой точки отсчета выбран водород («незамещенное» соединение все-таки имеет заместитель, но этот заместитель — H), для которого эффект принят за нуль. В шкале Полинга (табл. 1.1) водород имеет сравнительно низкую электроотрицательность (2,20) и почти все атомы, менее электроотрицательные, чем водород, — это атомы металлов. Большинство же атомов, входящих в состав наиболее распространенных органических функциональных групп, — это атомы элементов (N, O, P, S), более электроотрицательных, чем водород. Поэтому по сравнению с «заместителем» H такие группы будут обладать эффектом притяжения электронов. Если бы в качестве стандартного «заместителя сравнения» был выбран не водород, а электроотрицательный атом, например фтор, то большинство заместителей мы должны были бы отнести к классу «σ-электроноотталкивающих», т. е. σ-донорных.

2. Главную роль в величине индуктивного эффекта играет заряд на центральном атоме группы, т. е. на атоме, непосредственно связанном с углеродной цепочкой, по которой эффект передается к реакционному центру. К группам с огромным отрицательным индуктивным эффектом относятся диазо-группа ($-\overset{+}{N}\equiv N$) и фенилгалогенониевые группы ($-\overset{+}{Cl}Ph$, $-\overset{+}{Br}Ph$, $-\overset{+}{I}Ph$); меньшим, но тоже достаточно большим индуктивным эффектом обладают триметиламмонийная группа ($-\overset{+}{N}Me_3$) и нитрогруппа ($-\overset{+}{H}\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O^-}{\searrow O}$) с положительным зарядом на атоме азота. Отрицательно заряженные группы ($-O^-$, $-COO^-$, $\overline{B}(OH)_3$) проявляют (+I)-эффект, т. е. *отталкивают* электроны.

3. Как для нейтральных, так и для заряженных групп главную роль играет электроотрицательность центрального атома. С ее ростом в ряду групп одинакового зарядного типа (+I)-эффект уменьшается (например, $-Se^- > -S^- > -O^-$), а ($-I$)-эффект увеличивается (например, $-NH_2 < -OH < -F$). Однако из этого правила имеется и ряд исключений. Так, металлоорганические группы типа $-HgPh$ или $-SnPh_3$, содержащие в качестве центрального атома тяжелые металлы, обладают хотя и небольшим, но акцепторным

эффектом, несмотря на то что электроотрицательность металлов (Hg, Sn) меньше электроотрицательности водорода.

Индуктивный эффект алкильных групп (положительный) возрастает при переходе от метильной к первичным и далее к вторичным и третичным группам, например (+*I*)-эффект: $CH_3 < CH_3CH_2 < (CH_3)_2CH < (CH_3)_3C$.

Хотя разница в величине индуктивного эффекта для разных алкильных групп невелика, этого вполне достаточно, чтобы дипольные моменты алкилгалогенидов не подчинялись правилу векторных сумм, о чем говорилось в начале этого раздела.

2.2.2. МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ

Вторым важнейшим понятием в теории внутримолекулярных электронных смещений является *мезомерный эффект.*

Мы видели, что представления об индуктивном эффекте объясняют отклонения наблюдаемых экспериментально дипольных моментов от векторных сумм диполей связей. Точно так же концепция мезомерного эффекта объясняет несоответствие дипольных моментов правилу аддитивности в случае ненасыщенных молекул, содержащих кратные связи. Рассмотрим случай *пара*-диметиламинонитробензола, имеющего дипольный момент 6,87 Д:

пара-диметиламинонитробензол; ($\mu_{эксп}$ = 6,87 Д)

Диметиланилин имеет дипольный момент 1,58 Д, а нитробензол — 4,03 Д:

диметиланилин, μ_1 = 1,58 Д

нитробензол, μ_2 = 4,03 Д

Сначала сделаем допущение (на самом деле неверное), что дипольные моменты и диметиланилина и нитробензола обусловлены исключительно индуктивными эффектами групп $-N(CH_3)_2$ и $-NO_2$. Тогда, в соответствии с тем, что группы $-N(CH_3)_2$ и $-NO_2$ относятся к заместителям типа (−*I*), векторы дипольных моментов для диметиланилина и нитробензола должны иметь указанные ниже направления:

$(CH_3)_2N-C_6H_5$ δ− ⟹ δ+ μ_1

$C_6H_5-NO_2$ δ+ ⟸ δ− μ_2

Если предположить, что дипольный момент *пара*-диметиламинонитробензола подчиняется правилу векторной суммы диполей связей, его можно представить как векторную сумму дипольных моментов диметиланилина и нитробензола, т. е. $\vec{\mu} = \vec{\mu_1} + \vec{\mu_2}$. Векторы направлены навстречу друг другу, и значит, суммарный дипольный момент будет равен $\mu_{\text{инд}}^{\text{выч}} = \vec{\mu_1} + \vec{\mu_2} = -1{,}58 + 4{,}03 = 2{,}45$ Д. На самом деле величина $\mu_{\text{эксп}} = 6{,}87$ Д для *н*-нитродиметиланилина значительно ***превышает*** сумму $|\mu_1| + |\mu_2|$. Таким образом, индуктивным эффектом наблюдаемый дипольный момент объяснить нельзя. Помимо индуктивного смещения электронов существует еще какой-то эффект, которому нужно придать физический смысл. Так возникают представления о мезомерном эффекте.

Поскольку $|\mu_{\text{эксп}}| > |\mu_1| + |\mu_2|$, резонно предположить, что векторы μ_1 и μ_2 направлены не в разные стороны, а в одну сторону. Тогда вычисленное значение μ будет ближе соответствовать $\mu_{\text{эксп}}$ (которое больше суммы μ_1 и μ_2), чем векторная сумма, учитывающая лишь индуктивные эффекты. Следовательно, необходимо придать обратное направление вектору дипольного момента или диметиланилина или нитробензола. Теория мезомерного эффекта указывает, что эту операцию следует произвести с диметиланилином. Согласно теории мезомерного смещения электронов, предложенной Р. Робинсоном, Дж. Лэпуортом и К. Ингольдом в 1920-х годах, неподеленная пара электронов атома азота диметиламиногруппы, взаимодействуя с ненасыщенной системой связей бензольного кольца, смещается от атома азота к кольцу, что изображается на графической формуле дополнительной изогнутой стрелкой. Это смещение приводит к возникновению относительного положительного (т. е. менее отрицательного, чем в отсутствие смещения) заряда на атоме азота и относительного отрицательного заряда на атомах углерода бензольного кольца. Смещается *р*-электронная пара атома азота, она смещается *частично*, т. е. электронная плотность, связанная с этой парой, в основном остается принадлежащей азоту.

$(CH_3)_2\ddot{N}$–C_6H_5 при полном смещении: $(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}$=$C_6H_5^{\ominus}$ (*орто*)

$(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}$=$C_6H_5^{\ominus}$ при полном смещении: $(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}$=$C_6H_5$:$\ominus$ (*пара*)

$(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}$=$C_6H_5$:$\ominus$ при полном смещении: $(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}$=$C_6H_5^{\ominus}$ (*орто*)

При мезомерном смещении электронные пары как устойчивые образования сохраняются. Если бы произошло полное смещение пары, то первоначально образовался бы цвиттер-ион с карбанионным центром в *орто*-положении к азоту. Неподеленная пара в *орто*-положении могла бы смещаться далее в *пара*-положение и затем во второе *орто*-положение.

Таким образом, отрицательный заряд будет распределен между двумя *орто*-углеродными атомами и *пара*-углеродным атомом бензольного кольца, что изображается с помощью формулы с изогнутыми стрелками[1]:

$(CH_3)_2\ddot{N}-C_6H_5$

или набора канонических резонансных форм (см. гл. 1, разд. 1.10):

$(CH_3)_2\ddot{N}-C_6H_5 \longleftrightarrow (CH_3)_2\overset{+}{N}{=}C_6H_5^{\ominus}(\textit{орто}) \longleftrightarrow (CH_3)_2\overset{\oplus}{N}{=}C_6H_5{:}^{\ominus}(\textit{пара}) \longleftrightarrow (CH_3)_2\overset{\oplus}{N}{=}C_6H_5^{\ominus}(\textit{орто})$

или с помощью точечных линий, изображающих «частичные» π-связи («полусвязи»):

$(CH_3)_2\overset{\delta+}{N}{=\!=}C_6H_5\ (\delta-,\ \delta-,\ \delta-)$

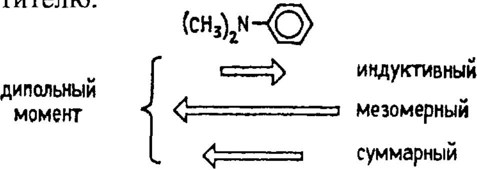
У каждой из этих схем обозначений свои достоинства и недостатки. В ряде случаев преимущество над любой из них имеет молекулярно-орбитальное описание мезомерного эффекта (мезомерии), которое будет рассмотрено в разд. 2.3.8.

Мезомерное смещение p- и π-электронов в молекуле диметиланилина имеет направление, противоположное индуктивному смещению σ-электронов. Часто (но не всегда) мезомерное смещение приводит к смещению, преобладающему над индуктивным эффектом, т. е. π-электроны «более подвижны», чем σ-электроны. Это обусловлено тем, что π-электроны, находясь на периферийных π-орбиталях, менее прочно, по сравнению с внутренними σ-электронами, связаны с ядрами, их потенциал ионизации меньше

[1] Изогнутые стрелки показывают направление мезомерного смещения p- и π-электронов внутри молекулы. В несколько ином смысле такие же стрелки используются для обозначения направления смещения электронных пар (обратите внимание на желание сохранить концепцию электронных пар) в ходе химических реакций между молекулами, например:

$H_3N{:} + {>}C{-}Cl \longrightarrow H_3\overset{\oplus}{N}{-}C{<}\ \ Cl^{\ominus}$

и, следовательно, поляризуемость больше. Поэтому дипольный момент, связанный с мезомерным эффектом, может преобладать над дипольным моментом, связанным с индуктивным эффектом, так что суммарный момент диметиланилина может иметь направление от кольца к заместителю.



Однако существуют группы, имеющие, как и диметиламиногруппа, противоположно направленные индуктивные и мезомерные смещения электронов, но у которых индуктивное влияние на дипольный момент преобладает. К таким группам относятся, например, галогены. Так, дипольные моменты хлорбензола (разд. 2.2.1) или хлорэтилена ($CH_2{=}CH_2{-}Cl$) направлены в сторону углеродного скелета, т. е. углеродная π-система обеднена электронной плотностью (по сравнению с бензолом или этиленом).

Возникает вопрос: почему мезомерное смещение в диметиланилине направлено от электроотрицательного элемента азота в сторону бензольного кольца, а не наоборот? Ответ состоит в том, что при таком направлении эффекта в предельном случае полного смещения получилась бы структура с десятью электронами в валентной оболочке азота, например:

$$(CH_3)_2\overset{\ominus}{\ddot{N}}{=}\langle\,\rangle{\oplus}$$

Атом азота в принципе мог бы принять лишнюю пару электронов на свои пустые орбитали с главным квантовым числом 3, однако эти орбитали у азота лежат так высоко, что заселение их электронами привело бы к сильному увеличению энергии молекулы. В случае нормального мезомерного смещения неподеленной пары от азота к бензольному кольцу атом азота хотя и приобретает положительный заряд, но сохраняет восьмиэлектронную валентную оболочку.

С точки зрения теории молекулярных орбиталей взаимодействие неподеленной пары электронов атома азота с π-орбиталями бензольного кольца, т. е. делокализация неподеленной пары, приводит к понижению энергии этой пары. Следовательно, должен существовать компромисс между понижением энергии вследствие мезомерного смещения и повышением энергии вследствие приобретения атомом азота частичного положительного заряда. От величины этих энергий и зависит величина мезомерного эффекта.

В случае нитробензола направления индуктивного эффекта и мезомерного эффекта совпадают. Мезомерный эффект смещает π-электроны бензольного кольца по направлению к сильно электроотрицательному атому кислорода нитрогруппы. Возникающий в бензольном кольце частичный положительный заряд распределен между *пара*- и *орто*-положениями, что можно изобразить следующими способами:

или

или

Теперь возвратимся к дипольным моментам. Итак, согласно правилу векторной суммы, вследствие мезомерии дипольный момент *пара*-диметиламинонитробензола должен быть равен сумме дипольных моментов диметиланилина и нитробензола, т. е. $\mu = \mu_1 + \mu_2 = 1{,}58$ Д + 4,03 Д = 5,61 Д. Однако экспериментально определенная величина $\mu_{эксп} = 6{,}87$ Д на 1,26 Д больше. Такое отклонение обусловлено тем, что по сравнению с незамещенным диметиланилином нитрогруппа в *пара*-положении усиливает мезомерное смещение электронов от диметиламиногруппы. При наличии нитрогруппы компромисс между понижением энергии неподеленной пары вследствие делокализации и повышением энергии из-за возникновения на азоте положительного заряда возникает при более сильном смещении p-электронов от группы $(CH_3)_2N$ к бензольному кольцу. Можно сформулировать общее правило: если на одном конце сопряженной π-системы (например, в *пара*-положении бензольного кольца) находится π-донорный (например, $(CH_3)_2N$) заместитель, а на другом — π-акцепторный (например, $-NO_2$) заместитель, то мезомерное смещение электронов (от π-донора к π-акцептору) в такой системе будет больше, чем смещение π-электронов от донора к π-системе в отсутствие акцептора и смещение π-электронов от π-системы к акцептору в отсутствие донора.

С помощью этого правила удается объяснить аномально большой дипольный момент *пара*-диметиламинонитробензола.

Помимо усиления мезомерного эффекта необходимо также учитывать тот факт, что в *пара*-нитродиметиланилине индуктивный эффект группы $(CH_3)_2N$ может значительно ослабляться влиянием

нитрогруппы. Это связано с тем, что индуктивный эффект NO_2 направлен в противоположную сторону по отношению к индуктивному эффекту $(CH_3)_2N$, что уменьшает индукцию диполей вдоль системы π-связей углерод—углерод (так называемая несогласованная индукция).

$$(CH_3)_2N \leftarrow C_6H_4 \rightarrow NO_2$$
$$(-I) \qquad\qquad (-I)$$

Вследствие такого эффекта вклад индуктивной составляющей дипольного момента диметиланилина при введении *пара*-нитрогруппы должен уменьшаться и мезомерная составляющая будет играть относительно большую роль, чем в незамещенном диметиланилине. Это также должно приводить к повышению дипольного момента по сравнению с векторной суммой. Тем не менее главную роль играет все-таки усиление смещения легко поляризуемых $p(\pi)$-электронов под действием нитрозаместителя.

Диметиламино- и нитрогруппы сопряжены друг с другом в молекуле *пара*-диметиламинонитробензола через π-систему. В связи с этим мезомерный эффект называют еще эффектом сопряжения. Сопряжение — это взаимодействие локальных π-связей молекулы и на языке теории молекулярных орбиталей эквивалентно образованию делокализованных π-орбиталей. Для проявления эффекта необходимо, чтобы локальные π-системы находились в одной плоскости, так как только в этом случае возможно боковое перекрывание орбиталей π-типа. В некоторых молекулах формально возможное сопряжение не осуществляется из-за пространственных взаимодействий, препятствующих существованию локальных π-систем в одной плоскости. Например, дипольный момент (4,11 Д) 1-диметиламино-4-нитротетраметилбензола (диметиламинонитродурола) на 2,76 Д меньше, чем дипольный момент *пара*-диметиламинонитробензола (6,87 Д), и лишь немного больше, чем момент нитродурола (3,62 Д).

$(CH_3)_2N-C_6(CH_3)_4-NO_2$ $\qquad$ $C_6H(CH_3)_4-NO_2$

диметиламинонитродурол μ=4,11 Д нитродурол μ=3,62 Д

В этом случае диметиламино- и нитрогруппы нельзя поместить в пространстве между двумя *орто*-метильными заместителями, если при этом расположить их в плоскости бензольного кольца и сохранить «нормальные» длины связей (табл. 2.3 и 2.4), так как это

Таблица 2.6

Мезомерные аффекты некоторых групп

Отталкивание π-электронов (+*M*-эффект), π-донорные группы

$-O^- > -OR > -\overset{+}{O}R_2$

$-S^- > -SR > -\overset{+}{S}R_2$ ($\overset{+}{S}R_2$ проявляет уже ($-M$)-эффект)

$-NR_2 > -OR > -F$

$-OR > -SR > -SeR$

$-F > -Cl > -Br > -I$

Притяжение π-электронов ($-M$-эффект), π-акцепторные группы

$-CR{=}\overset{+}{N}R_2 > -CR{=}NR$

$-C{=}O > -CR{=}NR > -CR{=}CR_2$

$-C{\equiv}N > -C{\equiv}CR$

приведет к сильному повышению энергии из-за взаимного проникновения заполненных электронных оболочек групп CH_3 и $(CH_3)_2N$ или NO_2. *Орто*-метильные группы препятствуют расположению диметиламино- и (в меньшей степени) нитрогруппы в плоскости бензольного кольца (эти группы поворачиваются на некоторый угол), сопряжение нарушается и мезомерный эффект сильно ослабевает. Следовательно, мезомерный и пространственный эффекты сильно связаны.

Так же как и индуктивный эффект, мезомерный эффект может быть положительным (+*M*-эффект) или отрицательным ($-M$-эффект). Например, диметиламиногруппа обладает (+*M*)-эффектом, т. е. способностью смещать неподеленные пары *p*-электронов по направлению к связанной с ней сопряженной системе, например бензольному кольцу; нитрогруппа имеет ($-M$)-эффект, т. е. притягивает π-электронную плотность. Качественная картина мезомерных эффектов некоторых часто встречающихся органических групп приведена в табл. 2.6.

Изучение табл. 2.6 позволяет установить ряд общих правил для мезомерного эффекта.

1. Заместители, содержащие атомы более электроотрицательных элементов данного периода Периодической системы, обладают меньшим (+*M*)-эффектом ($-NR_2 > -OR > -F$), но большим ($-M$)-эффектом ($-C{=}O > -CR{=}NR > -CR{=}CR_2$). Однако при изменении сверху вниз по группе Периодической системы (+*M*)-эффект уменьшается ($-F > -Cl > -Br > -I$). Последний эффект находит объяснение в теории молекулярных орбиталей, согласно которой мезомерный эффект зависит не только от электроотрицательности

проявляющего его элемента, но и от эффективности перекрывания соседних $p(\pi)$-орбиталей. Эффективность перекрывания наибольшая для элементов одного и того же периода, и, поскольку в органической химии рассматривается взаимодействие заместителя с углеродными π-системами, $p(\pi)$-перекрывание p-орбиталей фтора (элемент того же периода, что и углерод) должно быть эффективнее, чем для более тяжелых галогенов, особенно йода.

2. Как и индуктивный эффект, степень мезомерного смещения зависит от электрического заряда заместителя. Отрицательно заряженные группы являются наиболее, а положительно заряженные группы — наименее сильными мезомерными донорами ($-O^- > -OR > -\overset{+}{O}R_2$ или $-S^- > -SR > -\overset{+}{S}R_2$). Наоборот, для ($-M$)-заместителей мезомерный эффект при наличии положительного заряда усиливается ($-CR{=}\overset{+}{N}R_2 > -CR{=}NR$). Знание этого фактора позволяет оптимизировать условия проведения реакции. Так, кислотные катализаторы, например протон, присоединяясь к атому кислорода карбонильной группы (C=O), резко усиливают способность карбонильной группы к нуклеофильному присоединению.

бензальдегид
средний
(-*M*)-эффект

медленная реакция $CN^{\ominus}$

анион циангидрина

протонированный
бензальдегид,
сильный (-*M*)-эффект

быстрая реакция $CN^{\ominus}$

циангидрин

Мезомерный эффект заместителя обычно гораздо сильнее, чем индуктивный эффект, и сильно *зависит от природы остальной части молекулы*; по этой причине его практически нельзя унифицировать, т. е. построить единую шкалу мезомерных «констант заместителей» для всех молекулярных систем.

2.2.3. МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ФЕНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Фенильная группа C_6H_5 (и другие подобные группы, например $-C{\equiv}CR$) содержит только атомы углерода и водорода, т. е.

атомы элементов с низкой электроотрицательностью. Поэтому заместитель C_6H_5 может быть как донором, так и акцептором π-электронной плотности. Например, в трифенилметильном катионе C_6H_5 выступает как донорный заместитель, а в феноксид-ионе — как акцептор π-электронной плотности от анионного центра.

(+*M*)-эффект C_6H_5 (-*M*)-эффект C_6H_5

Большинство же заместителей в органических соединениях содержат электроотрицательные атомы (N, O, S и др.). Если электроотрицательный гетероатом, имеющий неподеленную пару, связан непосредственно с проводящей эффект π-системой (группы $-\ddot{N}R_2$, $-\ddot{O}R$, $-\ddot{S}R$, $-\ddot{F}$ и др.), то проявляется лишь (+*M*)-эффект, а если электроотрицательный атом связан двойной связью с другим атомом и последний не имеет неподеленной пары (группы $-C(=O)R$, $-NO_2$, $-\overset{+}{N}{\equiv}N$ и т. д.), то проявляется (−*M*)-эффект. Группы типа $-\ddot{N}HC(=O)R$ проявляют (+*M*)-эффект из-за наличия неподеленной пары у азота, однако этот эффект ослаблен по сравнению с эффектом группы $-\ddot{N}H_2$ вследствие сопряжения неподеленной пары с карбонильной группой. Таким образом, например, в *пара*-ацетиламинотрифенилметильном катионе π-электронная плотность менее смещена в сторону положительного центра, чем в *пара*-аминотрифенилметильном катионе.

Двустороннее сопряжение в ацетиламинопроизводном носит название *кросс-сопряжения*.

С непредвзятой точки зрения, можно полагать, что не только фенил, но любой заместитель обладает и (+*M*)- и (−*M*)-эффектом. Если даже один из этих эффектов очень мал или равен нулю, такой подход нельзя считать слишком тривиальным. Причина включения

нулевых эффектов в какой-то степени связана с желанием классифицировать каждый заместитель по всем эффектам, а также с формализмом программ для ЭВМ.

2.2.4. МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ГАЛОГЕНОВ

Особый вопрос возникает при интерпретации мезомерных эффектов галогенов. Этот вопрос достаточно сложен и требует серьезного внимания. Почему мезомерные эффекты галогенов относительно малы и почему фтору в *пара*-положении приписывают слабый электронодонорный эффект, а другим галогенам — слабый электроноакцепторный эффект? Прежде всего необходимо иметь в виду, что величина и направление эффекта определяются из экспериментальных наблюдений. Если, например, мы наблюдали, что *пара*-F-заместитель увеличивает скорость сольволиза *трет*-кумилхлорида (уравнение 2.1) по сравнению с незамещенным (*пара*-H) соединением, а *пара*-Cl, *пара*-Br и *пара*-I-заместители не увеличивают (или уменьшают) скорость, то мы должны приписать фтору донорный (+*M*)-эффект и считать, что хлор, бром и йод (+*M*)-эффекта в этой реакции не проявляют. С другой стороны, поскольку введение в *пара*-положение Cl, Br или I смещает равновесие кислотной ионизации фенола (уравнение 2.2) вправо, а введение *пара*-I-заместителя не изменяет положения равновесия (или сдвигает его влево), мы должны приписать хлору, брому и йоду (−*M*)-эффект. Такие выводы возможны, если влияние галогенов трудно объяснить просто индуктивным (−*I*)-эффектом. Этого сделать нельзя, так как фтор, обладающий мощным (−*I*)-эффектом, должен был замедлять реакцию (2.1), а на опыте наблюдалось ускорение. В реакции (2.2) кислотность фенолов увеличивается в ряду: H (pK_a в воде 9,99) $<$ F (9,89) $<$ Cl (9,41) $<$ Br (9,37) $<$ I (9,33), хотя индуктивный эффект, который должен стабилизировать замещенный фенолят-ион и тем самым увеличивать кислотность, действует в обратном направлении. Значит, экспериментальный эффект (т. е. обратный порядок изменения кислотности фенолов) связан с мезомерией.

$$X-C_6H_4-C(CH_3)_2Cl \underset{}{\overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons}} X-C_6H_4-\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{быстро}]{H_2O} X-C_6H_4-C(CH_3)_2OH \qquad (2.1)$$

$$X-C_6H_4-OH \rightleftharpoons X-C_6H_4-O^{\ominus} + H \qquad (2.2)$$

Принципиально галогены должны проявлять (+*M*)-эффект, так как они имеют неподеленные пары электронов, одна из которых

сопряжена с π-системой остальной части молекулы. Теоретически π-донорная подвижность этой p-пары должна, во-первых, уменьшаться с ростом электроотрицательности атома (I>Br>Cl>F), но, во-вторых, увеличиваться от йода к фтору (F>Cl>Br>I) в соответствии с тем, что фтор — элемент того же периода (второго), что и углерод и кислород, поэтому для фтора перекрывание $p(\pi)$-типа эффективнее. Второй фактор подвижности преобладает над первым.

(−*M*)-Эффект, теоретически возможный для *пара*-галогенозамещенных фенолят-ионов, может проявляться только для тяжелых галогенов, например йода:

I–C₆H₄–O⁻ *пара*-хиноидная предельная структура $\overset{\ominus}{\ddot{I}}$=C₆H₄=O

Йод имеет относительно низколежащие пустые p-уровни и поэму может расширять свою валентную оболочку до децета. Для фтора (−*M*)-эффект или очень мал, или равен нулю, поскольку его пустые уровни (скажем, $3p$) лежат слишком высоко и не заселяются. Следовательно, по теоретическому (−*M*)-эффекту галогены можно расположить в ряд: I>Br>Cl (≫F).

(+*M*)-Эффект возможен для реакции (2.1), в которой образуется катион, и невозможен для реакции (2.2), в которой образуется анион. Наоборот, (−*M*)-эффект тяжелых галогенов возможен для реакции (2.2) и невозможен для реакции (2.1).

Мезомерные эффекты действуют на фоне сильных индуктивных эффектов галогенов. Эти (−*I*)-эффекты замедляют реакцию (2.1) (более всего для фтора) и способствует смещению равновесия (2.2) вправо. Получается сложная картина наложения (−*I*)-эффектов на (+*M*)-эффекты в реакции (2.2) и (−*M*)-эффекты в реакции (2.2). От тонкого баланса различных электронных смещений и зависит экспериментально наблюдаемое изменение скорости или положения равновесия. Поэтому электронные эффекты в группе галогенов меняются «неправильным» образом. В случае менее электроотрицательных заместителей ($-NR_2$, $-OR$) индуктивный (−*I*)-эффект меньше и одновременно возрастает способность к (+*M*)-смещению. (−*M*)-Эффектами этих заместителей второй группы Периодической системы можно пренебречь. Поэтому мезомерный эффект легче отделить от индуктивного.

2.2.5. ГИПЕРКОНЪЮГАЦИЯ ИЛИ СВЕРХСОПРЯЖЕНИЕ

Метильная группа обладает (+*M*)-эффектом, хотя она не содержит неподеленных пар электронов (см. табл 2.5).

Как известно (разд. 2.2.1), алкильные группы характеризуются очень небольшим положительным индуктивным эффектом, т. е. слегка отталкивают электроны. Индуктивный эффект алкильных групп увеличивается в ряду:

$$CH_3 < CH_3CH_2 < (CH_3)_2CH < (CH_3)_3C.$$

В этом же ряду увеличивается и относительная стабильности алкильных катионов (см. гл. 9). Более высокая стабильность этильного катиона по сравнению с метильным объясняется перекрыванием пустой *p*-орбитали с σ-орбиталями CH-связей соседней метильной группы. Этот эффект усиливается для *трет*-бутильного катиона, где имеются три метильные группы, стабилизирующие положительный заряд карбокатиона за счет делокализации. Такой эффект получил название *гиперконъюгации*, или *сверхсопряжения*, хотя этот термин неудачен, поскольку по величине эффект гораздо меньше, чем эффект сопряжения кратных связей в 1,3-бутадиене и сопряженных полиенах (см. гл. 7).

Гиперконъюгацию изображают с помощью изогнутых стрелок, например:

этильный катион

пара-метилбензильный катион

трет-бутильный катион

Эти формулы означают, что σ-электроны связей C—H частично смещаются на вакантные *p*- или π-орбитали. Способность σ-электронов к такому взаимодействию зависит от конкретного типа σ-связи. Эффект не проявляется в случае σ-связей C—C (*трет*-бутильная группа), заметен в случае σ-связей C—H и очень велик для σ-связей C—металл в металлорганических соединениях (см. гл. 19). В настоящее время наряду с термином «гиперконъюгация» часто используется термин «σ,π,-сопряжение».

Эффект гиперконъюгации проявляется не только в скоростях реакций, но и в статическом состоянии молекул, например в величинах дипольных моментов. Так, дипольный момент масляного альдегида (бутаналя), вычисленный по правилу векторной аддитивности, исходя из моментов пропионового альдегида (пропаналя)

и пропана, отличается от экспериментально определенного всего на $\Delta\mu = 0{,}03$ Д:

$$CH_3CH_2C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \qquad \mu = 2{,}54 \text{ Д}$$

пропаналь

$$CH_3CH_2CH_3 \qquad \mu = 0$$

пропан

$$CH_3CH_2CH_2C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \qquad \mu_{выч} = 2{,}54 + 0 = 2{,}54 \text{ Д}$$

$$\mu_{эксп} = 2{,}57 \text{ Д}$$

бутаналь

$$\Delta\mu = 0{,}03 \text{ Д}$$

В то же время дипольный момент, вычисленный для кротонового альдегида (пропилен-1-карбальдегида), исходя из дипольных моментов акролеина (пропеналя) и пропилена, отличается от экспериментальной величины на 0,41 Д:

$$CH_2{=}CH{-}C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \qquad \mu = 2{,}90 \text{ Д}$$

акролеин

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \qquad \mu = 0{,}36 \text{ Д}$$

$$CH_3\searrow CH{=}CH\searrow C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \qquad \mu_{выч} = 2{,}90 \text{ Д} + 0{,}36 = 3{,}26 \text{ Д}$$

$$\mu_{эксп} = 3{,}67 \text{ Д}$$

транс-кротоновый альдегид

$$\Delta\mu = 0{,}41 \text{ Д}$$

Таким образом, через π-систему $-CH{=}CH$-группа CH_3 взаимодействует с группой $-CH{=}O$ гораздо сильнее, чем через σ-связь $-CH_2-CH_2-$. Это является доводом в пользу гиперконъюгации.

Теоретическое объяснение гиперконъюгации легче всего дать с помощью метода возмущений молекулярных орбиталей, и в разделе 2.5.4 мы вернемся к этому вопросу.

Если существуют (+*I*)- и (−*I*)-эффекты, а также (+*M*)- и (−*M*)-эффекты, то следует ожидать, что кроме (+*M*)-эффекта связей C−H должны существовать связи C−X с противоположным (−*M*)-эффектом, осуществляющимся по типу σ,π-сопряжения. Этот эффект имеет название *отрицательная гиперконъюгация*; его сле-

дует ожидать, например, для трифторметильной группы в *пара*-положении трифторметилфенолятаниона:

однако строгие экспериментальные доказательства отрицательной гиперконъюгации отсутствуют.

2.2.6. МЕЗОМЕРИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЯХ И ПИГМЕНТАХ

Мезомерный эффект мы можем наблюдать непосредственно. Окрашенные органические соединения состоят из молекул, в которых имеется сопряжение между кратными связями и, как правило, на одном конце сопряженной π-системы, состоящей из C=C и N=N-связей, находится (+*M*)-группа, а на другом — (−*M*)-группа.

Наш глаз способен воспринимать электромагнитные излучения в диапазоне от 400 до 800 нм, который поэтому называется ***видимой областью.*** Если на сетчатку глаза попадают одновременно и с одинаковой интенсивностью лучи всех длин волн видимой области, например от солнца, мы воспринимаем их как белый свет. Если глаз регистрирует лишь часть этого излучения, то лучи определенной длины волны кажутся нам окрашенными. Если на сетчатку вообще не попадают лучи указанного диапазона, то для человека наступает темнота.

Когда на краситель (или пигмент[1]) падает белый свет, часть излучения с определенной длиной волны поглощается, а другая часть отражается. Эта отраженная часть достигает сетчатки, вызывая ощущение цвета. Если, например, краситель поглощает желтую компоненту видимого света (длина волны 580 нм), то мы будем воспринимать предмет в так называемом дополнительном цвете, в данном случае как синий. В табл. 2.7 приведены цвета некоторых отдельных лучей света, поглощаемых красителем, и соответствующие дополнительные цвета, воспринимаемые глазом как цвет красителя.

Поглощая квант света определенной частоты, молекулы красителя переходят в возбужденное состояние. Если в молекуле сопряжение передается с помощью π-систем бензольных колец, то возбужденное состояние можно описать хиноидной структурой,

---

[1] Краситель отличается от пигмента тем, что краситель растворим и окрашивание производится из раствора, а пигмент нерастворим и для окрашивания используется в виде суспензии.

аналогично той, которую мы рассматривали при объяснении мезомерного эффекта. Например, для красителя метилового красного:

метиловый красный (основное состояние) $\xrightarrow{h\nu}$ возбужденное цвиттер-ионное (бетаиновое) состояние

Чем больше склонность молекулы к мезомерии, т. е. чем более протяженная сопряженная система, тем меньше энергетическая щель между основным и возбужденным состояниями. Такую молекулу легче возбудить, т. е. она будет возбуждаться светом с большой длиной волны (малой частотой). Это означает, например, что в красном красителе, который поглощает свет с $\lambda \approx 540$ нм, мезомерный эффект больше, чем в аналогичном по строению, например желтом, красителе ($\lambda \approx 480$ нм).

В качестве примера сравним сходные по строению альдегиды (А), (Б) и (В), отличающиеся длиной цепи сопряженных двойных связей между диметиланилиновой и карбонильной группами:

(А) $\lambda_{max} = 384$ нм

(Б) $\lambda_{max} = 444$ нм

(Г) $\lambda_{max} = 548$ нм

(В) $\lambda_{max} = 498$ нм

(Д) $\lambda_{max} = 578$ нм

Соединение (А) с одной C=C-связью между этими группами имеет бледно-желтую окраску (палевую), соединение (Б) с четырьмя такими связями желтое, а соединение (Б) с восемью связями — ярко-оранжевое. Принято говорить, что (В) имеет более глубокую окраску, чем (Б) или (А). Самая глубокая окраска — зеленая, наименее глубокая — зеленовато-желтая; углублению окраски соответствует переход сверху вниз вдоль последней колонки табл. 2.7. Таким образом, зеленые красители должны характеризоваться π-системами, склонными к сильному мезомерному смещению π-электронов.

Таблица 2.7

Длина волны и цвет поглощаемых лучей и дополнительные цвета

Длина волны λ, нм	Поглощаемый цвет	Дополнительный цвет
400	фиолетовый	зеленовато-желтый
480	синий	желтый
530	зеленый	пурпурный
580	желтый	синий
610	оранжевый	зеленовато-синий
660	красный	синевато-зеленый
720	темно-красный	зеленый

Дицианвинильная группа $-C{=}C(CN)_2$ является более сильным акцептором π-электронов, чем карбонильная. Поэтому соединение Г (фиолетовое) окрашено глубже, чем родственное ему соединение Б, а соединение Д (синее) — глубже, чем соответствующее соединение В.

Для возникновения окраски вовсе не обязательно наличие на одном конце сопряженной цепи π-донорной, а на другом конце — π-акцепторной группы, каковыми в приведенных выше примерах являются диметиланилиновая и карбонильная или дицианвинильная группы. Окраска возникает даже в простых полиенах при достаточно длинной цепочке сопряженных С=С-связей.

К чисто углеводородным красителям относятся, например, природные каротины, имеющие желтую или красную окраску. Для того, чтобы у ненасыщенного углеводорода появилась такая неглубокая окраска, как желтая или красная, необходимо, чтобы в сопряжении находилось большое число С=С-связей. Так, в β-каротине, основном красящем веществе моркови, число сопряженных связей достигает 11.

β-каротин

2.2.7. СТАТИСТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Индуктивный и мезомерный эффекты, определенные из дипольных моментов органических молекул, характеризуют распределе-

ние электронной плотности в нереагирующих молекулах. Такие эффекты носят название *статических факторов* распределения электронной плотности. Наличие определенных групп, обладающих этими электронными эффектами, обусловливает полярность данной молекулы, т. е. ее постоянный дипольный момент. Однако в ходе химической реакции, когда рассматриваемая молекула тесно сближается с молекулой второго полярного реагента, она попадает под влияние его электрического поля и поэтому первоначальное распределение электронов нарушается. Дипольные моменты сблизившихся и определенным образом ориентированных по отношению друг к другу реагентов уже не такие, как для изолированных молекул. Изменение дипольных моментов зависит от поляризуемости реагентов. Новое распределение электронной плотности в самом начале реакции под влиянием второго реагента называется *динамическим фактором.*

Возникает вопрос: можно ли свойства молекул в нереагирующем состоянии переносить на реагирующие молекулы, т. е. вся ли информация о реакционной способности заложена в свойствах исходных реагентов? Это принципиально важно, поскольку свойства стабильных реагентов можно исследовать экспериментально (например, с помощью различных видов спектроскопии), тогда как о свойствах переходного состояния можно судить лишь косвенно.

Отвечая на этот вопрос, можно сказать, что многочисленные экспериментальные данные, полученные до настоящего времени, показывают, что информация о реакционной способности уже имеется в нереагирующих молекулах, однако не вся. Основной принцип, которым следует руководствоваться, состоит в следующем: если в статическом состоянии молекулы проявляется определенный электронный эффект, то в переходном состоянии реакции он может только усилиться или не проявляться вовсе, но не может изменить свой знак на противоположный. Например, анилин реагирует с электрофильными агентами, давая продукты *пара-* и *орто-*замещения:

$C_6H_5NH_2 + E^{\oplus} \rightarrow$ p-$E{-}C_6H_4NH_2$ (*пара-*) + o-$E{-}C_6H_4NH_2$ (*орто-*) замещенные анилины

Такая ориентация наблюдается независимо от того, какой берется электрофил, и объясняется (+*M*)-эффектом аминогруппы (см.

гл. 13). Однако при нитровании азотной кислотой образуется *мета*-нитроанилин. Следуя приведенному выше принципу, можно утверждать, что этого быть не должно. И действительно, *мета*-замещение обусловлено тем, что в азотной кислоте с электрофилом (NO_2^+) реагирует не сам анилин, а ион анилиния:

$$C_6H_5NH_2 + H^{\oplus} \rightleftarrows C_6H_5\overset{\oplus}{N}H_3 \qquad C_6H_5\overset{\oplus}{N}H_3 + NO_2^{\oplus} \rightarrow \underset{\text{ион анилиния}}{\overset{\oplus}{N}H_2\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2}$$

В ионе анилиния неподеленная пара электронов азота связывает протон и мезомерный эффект ее уже не проявляется. Вместо этого действует сильный (–*I*)-эффект группы NH_3^+. Другими словами, истинным реагентом является не анилин, а ион анилиния, который по электронному распределению совершенно не похож на анилин. Таким образом, сформулированный выше качественный принцип может служить путеводной нитью при анализе возможных механизмов изучаемой реакции.

Динамический фактор зависит от конкретной реакции, например от характера реагента в однотипных превращениях. В качестве примера рассмотрим реакцию ионизации *пара*-метоксибензилхлорида под действием разных кислот Льюиса MX_n ($AlCl_3$, $GaBr_3$, $TiCl_4$ и т. д.):

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}Cl + MX_n \longrightarrow CH_3\ddot{O}\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{\oplus}{C}H_2 \quad MX_nCl^{\ominus}$$

В исходном хлориде метокси-группа сопряжена только с π-системой бензольного кольца, однако в образующемся катионе в сопряжении участвует еще и пустая *р*-орбиталь на бензильном атоме углерода.

В переходном состоянии на этом атоме положительный заряд и пустая *р*-орбиталь развиты не полностью. Следовательно, (+*M*)-эффект группы CH_3O должен быть минимален в исходной молекуле, максимален в конечном катионе и иметь промежуточную среднюю величину в переходном состоянии:

$$\underset{(+M)_{\text{мин}}}{CH_3O\text{=}C_6H_4\text{-}CH_2Cl} \qquad \underset{\substack{\text{переходное}\\ \text{состояние}\\ (+M)_{\text{ср}}}}{CH_3O\text{=}C_6H_4\text{=}CH_2\cdots ClMX_n} \qquad \underset{\substack{\text{хиноидная предельная}\\ \text{форма катиона}\\ (+M)_{\text{макс}}}}{CH_3\overset{\oplus}{O}\text{=}C_6H_4\text{=}CH_2}$$

В этой реакции динамический мезомерный эффект сильнее статического. Можно, ожидать, что степень развития карбокатионной

структуры в переходном состоянии будет зависеть от природы реагента MX_n. Поэтому и (+*M*)-эффект метокси-группы при изменении кислоты Льюиса будет изменяться.

Иногда динамический индуктивный эффект называют индуктомерным эффектом, а динамический мезомерный эффект — электромерным[1].

2.3. ВОЗМУЩЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В теории смещений электронных пар внутримолекулярные взаимодействия обозначаются стрелками: прямыми — для индуктивного и индуктомерного эффектов или изогнутыми — для мезомерного и электромерного эффектов, а также для взаимодействия между фрагментами молекулы во время внутримолекулярных перегруппировок углеродного скелета. Межмолекулярные взаимодействия, т. е. смещения электронных пар от одной молекулы к другой в ходе бимолекулярной химической реакции, также обозначаются стрелками (как правило, изогнутыми, хотя можно применить и прямые). В гетеролитических реакциях каждая стрелка означает смещение одной пары; число стрелок указывает, сколько электронных пар «участвует в данной реакции». Подсчет числа электронов, участвующих в реакциях, имеет принципиально важное значение. Например, в перициклических реакциях, осуществляющихся через циклическое переходное состояние, процессы, описываемые схемами с четным числом изогнутых стрелок, в основном электронном состоянии молекул или сильно затруднены, или выбирают совершенно иной стереохимический путь по сравнению с процессами с нечетным числом стрелок (см. гл. 25).

Теория смещения электронных пар общепризнанна и уже в течение 60 лет является основой изучения и преподавания органической химии. Тем не менее в настоящее время она все больше и больше уступает место другой теории строения и реакционной способности органических соединений, основанной на представлениях о делокализованных молекулярных орбиталях. Главным стимулом к этому послужило открытие в 1965 г. Р. Вудвордом и Р. Гофманом принципа сохранения орбитальной симметрии в реакциях, идущих через циклические переходные состояния (см. гл. 25), а также развитие идеи о первостепенной роли граничных орбиталей в химических взаимодействиях (К. Фукуи, 1957). В данной книге обе теории будут использоваться параллельно.

---

[1] В старой химической литературе для индуктивного эффекта встречаются обозначения I_s (статический) и I_d (динамический). Для мезомерного эффекта были предложены названия *конъюгационный эффект* (*K*), *таутомерный эффект* (*T*), однако эти обозначения и названия не привились.

2.3.1. РАВНОВЕСИЕ МОЛЕКУЛА-ДИМЕР

В разделе 2.1 указывалось, что в органическом веществе между молекулами на больших расстояниях (в молекулярной шкале) действуют силы притяжения, обусловленные взаимодействием между постоянными диполями полярных связей и (или) индуцированными диполями. Постоянное действие сил притяжения имеет химические последствия. Эти силы способствуют образованию жидкостей и молекулярных кристаллов и увеличивают скорость химических реакций между молекулами.

При более тесном сближении молекул начинают действовать силы отталкивания заполненных валентных оболочек; в равновесных условиях наблюдается баланс между силами притяжения и силами отталкивания и минимальное расстояние, на которое могут сблизиться молекулы (или группы внутри одной молекулы), определяется ван-дер-ваальсовыми радиусами составляющих атомов.

Тем не менее в некоторых случаях при конденсации пара в жидкость и твердое тело расстояние между молекулами становится меньше ван-дер-ваальсова. Межмолекулярное расстояние меньше ван-дер-ваальсового означает, что молекулы находятся в химической связи. Образующаяся химическая связь может быть сильной, средней силы или слабой. Например, свежеперегнанный циклопентадиен C_5H_6 при хранении быстро превращается в химер $C_{10}H_{12}$ в результате реакции циклоприсоединения. Нагревание димера приводит к отгонке первоначального мономерного циклопентадиена. Это означает, что при умеренных температурах существует динамическое равновесие между двумя молекулами циклопентадиена и молекулой димера, т. е. в жидком образце циклопентадиена атомы углерода 1 и 1′ и 4 и 2′ могут сближаться на расстояние, значительно меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов:

(2.3)

циклопентадиен   димер циклопентадиена

Между атомами 1 и 1′ и 4 и 2′ образуются настоящие прочные ковалентные связи σ-типа.

Динамику реакции (2.3) можно описать следующим образом. Когда две молекулы циклопентадиена достаточно удалены друг от друга, между ними действуют силы притяжения. Поскольку молекулы неполярны, притяжение осуществляется за счет слабых взаимодействий, связанных с дисперсионными силами (разд. 2.3). Пусть эти дисперсионные силы привели к образованию молекуляр-

ных пар ($C_5H_6 \cdot C_5H_6$), в которых расстояние между молекулами соответствует ван-дер-ваальсовым радиусам. В определенный момент времени среди этих пар определенная часть устроена так, что атомы 1 и 1′ и 4 и 2′ находятся в ван-дер-ваальсовом контакте. Тогда некоторые из этих благоприятно ориентированных пар молекул будут иметь энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера, и произойдет реакция (2.3). Непрореагировавшие пары молекул вследствие теплового движения могут распасться, снова дать новые пары, часть которых будет благоприятно ориентирована, степень димеризации во времени будет увеличиваться, но некоторые молекулы димера будут вновь распадаться на мономерные молекулы. Таким образом, установится положение равновесия, соответствующее температуре образца.

2.3.2. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Если в молекуле содержится гидроксильная группа (например, в спиртах, фенолах, карбоновых кислотах), то атомы кислорода гидроксильных групп двух молекул могут тесно сблизиться из-за образования *водородных связей.* Водородные связи относятся к числу химических связей средней силы, но, когда их много, они способствуют образованию прочных димерных или полимерных структур. Общеизвестными примерами являются α-спиральная структура дезоксирибонуклеиновой кислоты и других природных полимеров и алмазоподобная структура кристаллического льда. Водородные связи образуются не только между двумя группами $-OH$, но и между $-OH$ и кислородом карбонильной группы $C{=}O$, азотом аминогруппы $-NH_2$ и т. д.

В гидроксильной группе положительный конец диполя находится у атома водорода, благодаря чему через водород может образовываться связь с анионами или электроотрицательными атомами, имеющими неподеленные пары, например с атомом кислорода другой молекулы. Почти во всех других полярных группах положительный конец диполя находится внутри молекулы и поэтому трудно доступен для связывания:

$RO^{\delta-}{-}H^{\delta+}$	$(CH_3)_2C{=}O$	$(CH_3)_2\overset{+}{S}{-}\overset{-}{O}$	$(Me_2N)_3\overset{\delta+}{P}{=}\overset{\delta-}{O}$
спирты (R=Alk), фенолы (R=Ar), карбоновые кислоты (R=RCO);	ацетон	диметилсульфоксид (ДМСО)	гексаметилфосфортриамид (ГМФТА)
положительный конец диполя OH снаружи молекулы	положительный конец диполя C–O, S–O и P–O внутри молекулы		

Из-за отсутствия стерических препятствий водородная связь образуется легко. Ее сила определяется тем, что она в значительной степени имеет ковалентный характер, т. е. две пары электронов (связывающие σ-электроны связи O—H молекулы, являющейся донором водородной связи, и неподеленная пара молекулы акцептора водородной связи) делокализованы между тремя ядрами. Водородная связь обычно изображается пунктирной линией между донором и акцептором, например для случая спиртов:

$$\underset{\text{донор H-связи}}{R{-}O{-}H}\cdots\cdots:\underset{\text{акцептор H-связи}}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{O}}{-}R}$$

Расстояния между двумя атомами кислорода и водородной связи O—H···O обычно значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода. Следовательно, должно быть значительное взаимное отталкивание электронных оболочек атомов кислорода. Однако силы отталкивания преодолеваются силой водородной связи.

В общем, сила водородной связи зависит от электроотрицательности связываемых ею атомов. Чем более электроотрицательны атомы, тем более прочная водородная связь образуется между ними. Так, очень сильные водородные связи образуются между молекулами H—F. В жидком аммиаке и аминах водородные связи менее прочные, чем в воде и спиртах. Подробнее вопрос о силе водородных связей будет рассмотрен в главе 3 (разд. 3.3.3) при обсуждении кислот Бренстеда.

2.3.3. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Еще один вид сил притяжения, сближающих молекулы на расстояние меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, связан с образованием донорно-акцепторных комплексов. Если образец является смесью двух соединений, одно из которых имеет пустую низколежащую орбиталь, а другое — заполненную несвязывающую орбиталь, то между ними возможно взаимодействие, которое может приводить к образованию довольно прочных комплексов, например:

$$\underset{\text{акцептор}}{B(CH_3)_3} + \underset{\text{донор}}{:N(CH_3)_3} \longrightarrow (CH_3)_3\overset{\ominus}{B}{-}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 \qquad (2.4)$$

Поскольку любое ковалентно построенное органическое соединение содержит и занятые (связывающие и несвязывающие) и пустые (несвязывающие и разрыхляющие) молекулярные орбитали, образование донорно-акцепторных комплексов должно быть общим явлением. Возможность или невозможность непосредственно наблюдать такие комплексы зависит от устойчивости комплекса, т. е. от прочности донорно-акцепторной связи.

Образование комплекса между двумя первоначально кинетически независимыми молекулами связано с уменьшением энтропии, поэтому следует ожидать, что донорно-акцепторное взаимодействие будет особенно велико, если донорная и акцепторная группы находятся внутри одной молекулы и вследствие особенностей молекулярной геометрии сближены на расстояние, достаточно малое для осуществления такого взаимодействия. Этот тип внутримолекулярного взаимодействия называется *трансаннулярным эффектом.* Он характерен, например, для атранов — элементоорганических соединений со связями типа N:→M, где M=B, Si, и др.

боратран

силатран

Здесь донорно-акцепторная связь обозначена стрелкой, направленной от азота к бору или кремнию. Эта связь не является полностью ковалентной, т. е. структура молекул не является полностью цвиттерионной, содержащей фрагмент $N^+{-}M^-$. Другими словами, разделение зарядов (т. е. переход пары электронов от азота к атому элемента M) неполное ($N{:}^{\delta+} \rightarrow M^{\delta-}$). По этой причине донорно-акцепторные комплексы называют еще *комплексами с переносом заряда* (КПЗ).

При фотовозбуждении происходит полный перенос заряда, поэтому КПЗ часто удается наблюдать спектрально. Если раствор смеси донора и акцептора в УФ- или видимом спектрах дает новую полосу, которая отсутствует в спектрах раствора донора и акцептора, снятых по отдельности (полоса переноса заряда), то это является доказательством образования КПЗ:

$$(\text{донор})^{\delta+} \rightarrow (\text{акцептор})^{\delta-} \xrightarrow[\text{полоса переноса заряда}]{h\nu} (\text{донор})^{\oplus} - (\text{акцептор})^{\ominus}.$$

Важно подчеркнуть, что при донорно-акцепторном взаимодействии перенос заряда происходит только при тесном сближении

партнеров. Электроны переходят от донора к акцептору вследствие перекрывания пустой орбитали акцептора с заполненной орбиталью донора, т. е. «делокализуются» между донором и акцептором в области перекрывания. Донорно-акцепторное взаимодействие характерно для π-систем, электроны которых легко поляризуются и орбитали легко проникают одна в другую. По существу, **сопряжение кратных связей — это боковое донорно-акцепторное взаимодействие,** ведущее к делокализации, т. е. переносу заряда. При донорно-акцепторном взаимодействии двух молекул образуются *π-комплексы.*

С точки зрения теории кислот и оснований (важнейшей концепции, объединяющей органическую и неорганическую химию), акцептор — это кислота, а донор — основание. Следовательно, донорно-акцепторное взаимодействие и кислотно-основное взаимодействие, по существу, одно и то же. Кислотно-основные взаимодействия рассматриваются в гл. 3.

2.3.4. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Если происходит реакция между двумя молекулами, то в результате между первоначально несвязанными атомами образуются новые химические связи. При этом старые химические связи, бывшие в реагентах, могут сохраняться, как, например, в реакции (2.4) триметилбора с триметиламином, или образование новых связей может сопровождаться разрывом некоторых старых связей. Примером является димеризация циклопентадиена (реакция (2.3)).

В теории возмущения молекулярных орбиталей (ВМО) реакция рассматривается только в самый начальный момент развития. Основной вопрос, на который отвечает теория ВМО, состоит в том, повышаться или понижаться будет энергия системы, если две молекулы или два фрагмента внутри одной молекулы начнут сближаться намного теснее, чем это предопределено ван-дер-ваальсовыми радиусами. Если энергия повышается, молекулы расходятся, а если энергия понижается, происходит реакция. В теории ВМО не рассматривается весь путь от реагентов через переходное состояние к продуктам. Смысл термина «реакционная способность» в этой теории заключается в том, что способность молекул вступать в реакцию определяется их собственными структурными свойствами. Таким образом, метод ВМО анализируется зависимостью путей реакций от свойств реагентов, а точнее от адекватного сочетания определенных молекулярных свойств, присущих партнерам по реакции.

Когда начинается взаимодействие между молекулами, вначале реагент испытывает малые возмущения со стороны другого реа-

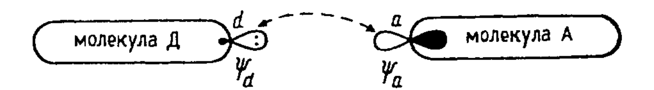
гента. Этим малым возмущениям соответствуют малые изменения энергии, которые представляются как расщепление первичных уровней энергии. Предполагается, что при перекрывании орбиталей реагирующих молекул две (или большее число) первоначально невозмущенные (базисные) орбитали возмущают друг друга и образуются две новые возмущенные орбитали, одна из которых имеет более низкую, а другая — более высокую энергию, чем невозмущенные орбитали. Важно подчеркнуть, что эти две возмущенные орбитали не являются орбиталями конечного продукта реакции, а соответствуют слабому комплексу между двумя молекулами, образующемуся на ранней стадии реакции, который можно рассматривать как пару сближенных друг с другом молекул. По-иному этот комплекс называют *супермолекулой*. В супермолекуле каждый из составляющих ее партнеров *почти* сохраняет свойства изолированной молекулы.

Например, в реакции (2.3), которую можно рассматривать как взаимодействие π-орбиталей бутадиенового типа одной молекулы с π-орбиталями двойной связи другой молекулы, в первоначальном комплексе взаимодействующие МО остаются орбиталями π-типа и только на более глубокой ступени реакции начинают переходить в σ-орбитали продукта. Плоская геометрия циклопентадиеновых циклов в первоначальном комплексе практически еще не изменена:

Реакция (2.3) приводит к образованию дополнительного цикла в молекуле продукта, и можно полагать, что она происходит синхронно. Здесь имеются две области взаимодействия, и такая реакция называется двусторонней. В реакции (2.4) происходит одностороннее взаимодействие несвязывающей МО триметиламина, несущей неподеленную пару электронов, и пустой МО триметилбора. Несвязывающая МО триметиламина почти целиком локализована на атоме азота (см. орбитали NH_3; рис. 1.19, гл. 1); а пустая орбиталь триметилбора почти целиком принадлежит атому бора. Следовательно, в этом случае взаимодействие осуществляется с участием гибридной (sp^3 в триметиламине) и негибридизованной (чистая p в триметилборе) атомных орбиталей.

2.3.5. ВОЗМУЩЕНИЕ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКА

Односторонний процесс между молекулами Д (донор) и А (акцептор) можно выразить следующей схемой:

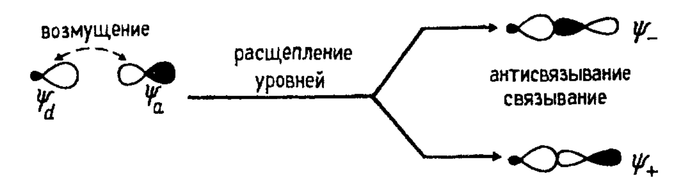


На этой схеме обоюдоострая пунктирная стрелка означает взаимное возмущение орбиталей, которые локализованы на атоме *d* молекулы Д и атоме *a* молекулы А.

Возмущение молекулярных орбиталей при образовании комплекса Д→А совершенно аналогично возмущению атомных орбиталей при образовании молекул из атомов. Аналогично тому, как молекулярные орбитали представляются в виде линейной комбинации атомных орбиталей, орбитали комплекса Д→А являются линейной комбинацией взаимодействующих молекулярных орбиталей молекул Д и А.

При возмущении орбиталей ψ_a и ψ_d получаются две возмущенные орбитали Ψ_+ и Ψ_-, относящиеся к супермолекуле A←D. Эти орбитали строятся на основе следующего правила.

Правило 1. При образовании возмущенной нижней орбитали базисные орбитали объединяются с одинаковыми знаками и в районе их взаимодействия будет связывание. При образовании возмущенной верхней орбитали базисные орбитали объединяются с разными знаками (относительными) и в результате будет антисвязывание:



Если обозначить энергию орбитали ψ_d как α_d, энергию ψ_a — как α_a, а символом E обозначить энергии возмущения орбиталей Ψ_+ и Ψ_-, то по теории возмущений

$$(\alpha_d - E)(\alpha_a - E) = (\beta - SE)^2, \qquad (2.5)$$

где β — резонансный интеграл (рис. 2.1,*б*), характеризующий силу взаимодействия ψ_d и ψ_a на данном расстоянии, S — интеграл перекрывания, характеризующий степень перекрывания взаимодействующих орбиталей.

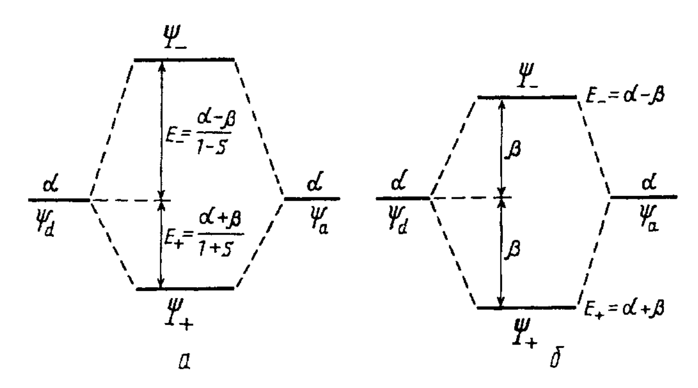


Рис. 2.1. Взаимное возмущение орбиталей ψ_d и ψ_a первого порядка с учетом перекрывания (*а*) и без учета перекрывания (*б*)

Возмущение первого порядка. В случае вырожденных (одинаковой энергии) орбиталей ψ_d и ψ_a $\alpha_d = \alpha_a = \alpha$ и поэтому

$$(\alpha - E) = \pm(\beta - SE),$$

откуда, учитывая, что α и β — отрицательные величины, получаем

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad \text{(энергия нижней возмущенной орбитали } \Psi_+\text{)},$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad \text{(энергия верхней возмущенной орбитали } \Psi_-\text{)}.$$

Поскольку интеграл перекрывания всегда положителен, $(1+S) > (1-S)$, т. е. нижняя возмущенная орбиталь менее связывает Д и А, чем верхняя возмущенная орбиталь разрыхляет эту связь (рис. 2.1,*а*).

Очень часто используют упрощение, заключающееся в пренебрежении интегралом перекрывания, т. е. принимают, что $S \approx 0$. Тогда (рис. 2.1,*б*)

$$E = \alpha \pm \beta, \tag{2.6}$$

т. е. исчезает асимметрия расщепления уровней.

Волновые функции Ψ_+ и Ψ_- имеют вид

$$\Psi_+ = C_d \psi_d + C_a \psi_a,$$
$$\Psi_- = C_a^* \psi_a - C_d^* \psi_d,$$

где C и C^* — коэффициенты, с которыми выходят орбитали ψ_d и ψ_a в орбитали Ψ_+ и Ψ_-. Для возмущения первого порядка все коэффициенты одинаковы: $C_d = C_a = C_d^* = C_a^* = 1/\sqrt{2}$.

Эта величина возникает из условия нормировки (гл. 1, разд. 1.3), согласно которому для каждой орбитали $\Sigma C^2 = 1$.

Возмущение второго порядка. Теперь возьмем другой крайний случай — взаимодействие орбиталей ψ_d и ψ_a, сильно отличающихся по энергии (скажем, $\alpha_d \ll \alpha_a$; рис. 2.2). В этом случае коэффициенты C_d и C_a в двух новых возмущенных орбиталях

$$\Psi_+ = C_d\psi_d + C_a\psi_a,$$
$$\Psi_- = C_a^*\psi_a + C_d^*\psi_d$$

сильно отличаются. В этом случае будет наблюдаться возмущение второго порядка. Для возмущения второго порядка $C_d \gg C_a$ и $C_a^* \gg C_d$. Это означает, что базисные орбитали ψ_d и ψ_a «смешиваются» не в равных пропорциях, как в случае вырожденных орбиталей; одна орбиталь «подмешивается» к другой. При образовании Ψ_+ орбиталь ψ_a подмешивается к орбитали ψ_d, а при образовании Ψ_- орбиталь ψ_d подмешивается к ψ_a. Другими словами, орбиталь Ψ_+ больше похожа на ψ_d, а Ψ_- — на ψ_a, т. е. по энергии Ψ_+ близка к ψ_d, а Ψ_- — к ψ_a. На рис. 2.2 это обозначено стрелками, направленными от ψ_d к Ψ_+ и от ψ_a к Ψ_-.

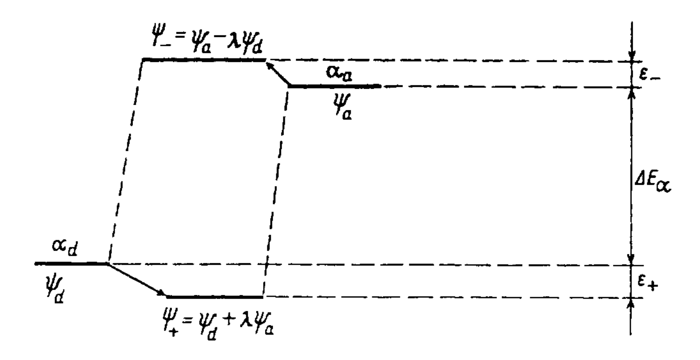


Рис. 2.2. Возмущение второго порядка

В математической форме возмущение второго порядка можно записать также следующим образом:

$$\Psi_+ \simeq \psi_d + \lambda\psi_a,$$
$$\Psi_- \simeq \psi_a + \lambda\psi_d, \quad (0 < \lambda < 1)$$

где λ — коэффициент «подмешивания» одной базисной орбитали в другую. При образовании возмущенных орбиталей из базисных

орбиталей с сильно отличающимися энергиями помимо правила 1 необходимо пользоваться также правилами 2 и 3.

Правило 2. Когда невозмущенные орбитали имеют разную энергию, возмущение приводит к тому, что орбиталь, первоначально имевшая более низкую энергию, еще более понижается, а орбиталь, первоначально имевшая более высокую энергию, еще более повышается. Такие изменения энергии тем более выражены, чем лучше перекрывание, и тем менее выражены, чем больше первоначальное различие между энергиями взаимодействующих орбиталей.

Правило 3. Орбиталь с первоначально более низкой энергией изменяется путем частичного подмешивания более высокой орбитали связывающим образом (в фазе волновой функции). Орбиталь с первоначально более высокой энергией изменяется путем частичного подмешивания более низкой орбитали антисвязывающим образом (в противофазе). В каждом случае смешивание тем больше, чем лучше перекрывание, и тем меньше, чем больше начальная разница в энергиях взаимодействующих орбиталей.

В первом приближении в выражении (2.5) для возмущенной орбитали Ψ_+ $(\alpha - E)$ можно заменить на $(\alpha_a - \alpha_d)$, а для орбитали Ψ_- аналогично $(\alpha_d - E)$ можно заменить на $(\alpha_d - \alpha_a)$ (см. рис. 2.2). Затем можно пренебречь интегралом перекрывания (в данном случае это будет менее грубым приближением, чем в случае вырожденных орбиталей, так как энергия перекрывания между сильно отличающимися по энергии орбиталями должна быть небольшой). Тогда из уравнений (2.5) получаем

$$(\alpha_d - E)(\alpha_a - \alpha_d) = \beta^2 \quad \text{(для орбитали } \Psi_+\text{)}$$

и

$$(\alpha_d - \alpha_a)(\alpha_a - E) = \beta^2 \quad \text{(для орбитали } \Psi_-\text{)}.$$

Увеличение энергии верхнего уровня и уменьшение энергии нижнего уровня (ε_- и ε_+ на рис. 2.2), наблюдающиеся при возмущении, связаны с энергетической разницей между первоначально невозмущенными уровнями (ΔE_α) соотношением

$$\varepsilon_+ \approx \varepsilon_- \approx \beta^2 / \Delta E_\alpha.$$

Таким образом, возмущение уменьшается, если увеличивается энергетическое различие между взаимодействующими орбиталями (правило 3).

Взаимодействие между вырожденными (или очень близкими) орбиталями, которое в первом приближении измеряется в величинах β (уравнение (2.6)), носит название *возмущения первого порядка*. Взаимодействие между сильно отличающимися орбиталями связано с β^2 и поэтому называется *возмущением второго порядка*. Ясно, что должны существовать и какие-то промежуточные ситуации, когда зависимость энергии возмущения от β будет более сложной (дробного порядка).

2.3.6. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ

Когда две молекулы или две части одной молекулы вступают в реакцию, происходящее изменение энергии обычно рассматривают как сумму трех вкладов: 1) энергии взаимодействия между заняты-ми МО; 2) энергии взаимодействия между заполненной орбиталью одного реагента и пустой орбиталью другого реагента; 3) энергии электростатического взаимодействия.

Взаимодействие между полностью занятыми орбиталями. В первом приближении (рис. 2.1 и 2.2) взаимодействие между двумя заполненными орбиталями не приводит ни к выигрышу ни к проигрышу энергии, поскольку понижение энергии при образовании нижней возмущенной орбитали Ψ_+ полностью компенсируется повышением энергии при образовании верхней возмущенной орбитали Ψ_- и обе эти орбитали заселены электронными пáрами. Когда же принимается во внимание перекрывание, суммарным эффектом будет повышение энергии, так как $|\varepsilon_+| < |\varepsilon_-|$ (рис. 2.3,*а*). Получается ситуация, аналогичная случаю молекулы He_2 (рис. 1.7,*б* в гл. 1). Повышение энергии означает отталкивание между молекулами, и если нет других взаимодействий, способствующих притяжению между молекулами, никакой реакции не произойдет. Если же другие взаимодействия, например между пустой и занятой орбиталью или чисто кулоновское взаимодействие, помогут преодолеть отталкивания, то реакция все же будет иметь повышенную энергию активации. Обычно когда сравнивают *относительную* реакционную способность молекул, изменение энергии отталкивания заполненных оболочек не учитывают, считая, что изменение не так велико, как изменение энергий притяжения при переходе от одной молекулы к другой. Это верно лишь в первом приближении, что необходимо всегда иметь в виду.

Само собой разумеется, что возмущение двух пустых орбиталей не изменяет общей энергии, так как они не имеют материальных носителей энергии — электронов.

Взаимодействие между заполненными орбиталями одного реагента и вакантными орбиталями другого реагента. Такое взаимодействие характерно для донорно-акцепторных комплексов. Обычно в этом случае взаимодействующие орбитали сильно отличаются по энергии и поэтому чаще встречается возмущение второго порядка. Если заполненная орбиталь реагирует с пустой орбиталью, то такое взаимодействие приводит к понижению энергии, т. е. к притяжению между реагирующими молекулами (рис. 2.3,*б*). Энергия занятой орбитали понизится, но соответственное повышение другой орбитали не будет иметь эффекта, поскольку на ней нет электронов. Энергия стабилизация будет равна $2\varepsilon_+$; множитель 2 возникает из-за того, что возмущаются два электрона. Если взаимодействуют чистые атомные орбитали, то $2\varepsilon_+ = 2\beta^2/\Delta E_\alpha$, а если орбиталь не полностью локализована на взаимодействующих атомах d и a (см. схему на с. 110), то это учитывается коэффициентами C_d и C_a, вводимыми в уравнение (2.7). В этом случае

$$\text{энергия стабилизации} = 2\varepsilon_+ = 2(C_d C_a \beta)^2/\Delta E_\alpha \qquad (2.8)$$

где C_d и C_a — коэффициенты, с которыми атомы C_d и C_a входят в молекулярные орбитали, между которыми рассматривается взаимодействие.

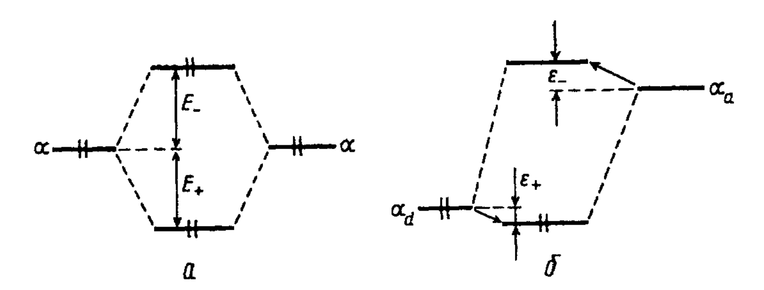
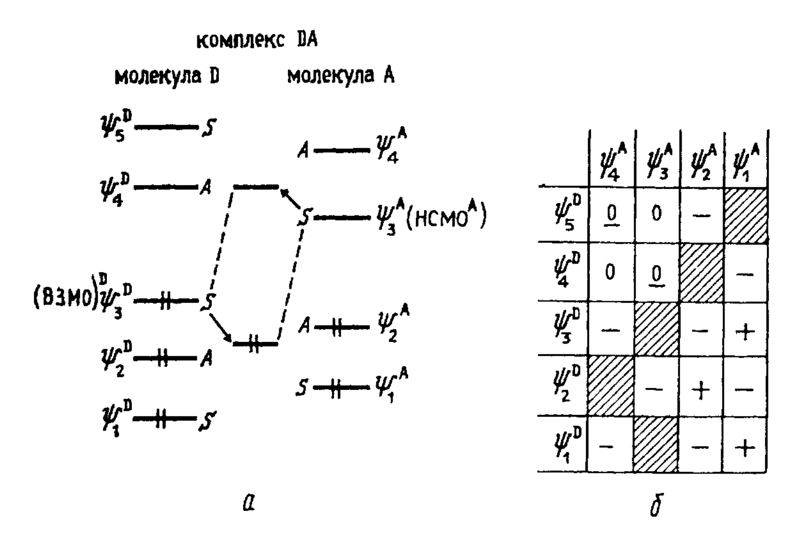


Рис. 2.3. Взаимодействие между двумя заполненными орбиталями приводит к отталкиванию (*а*), а между заполненной и пустой орбиталями — к притяжению (*б*)

Электростатическое взаимодействие. Когда реагирующие молекулы представляют собой ионы или диполи, между взаимодействующими атомами будет существовать кулоновское притяжение или отталкивание. Его энергия определяется величиной $-q_d q_a/r$, где q_d и q_a — заряды на взаимодействующих атомах d и a; r — расстояние между атомами (эффективная диэлектрическая проницаемость среды внутри молекулы принимается равной 1).

2.3.7. ГРАНИЧНЫЕ ОРБИТАЛИ

Когда реагируют между собой достаточно сложные молекулы D и A, каждая из которых имеет и пустые и заполненные орбитали, в принципе нужно рассматривать все взаимодействия как между занятыми орбиталями молекулы D и вакантными орбиталями молекулы A, так и между вакантными орбиталями молекулы D и занятыми орбиталями молекулы A. Единственным требованием является соответствие орбиталей по симметрии; если симметрия противоположная (когда относительно некоторой общей операции симметрии одна из орбиталей симметрична, а вторая антисимметрична), то энергия их взаимодействия равна нулю.



	ψ_4^A	ψ_3^A	ψ_2^A	ψ_1^A
ψ_5^D	0	0	–	
ψ_4^D	0	0		–
ψ_3^D	–		–	+
ψ_2^D		–	+	–
ψ_1^D	–		–	+

Рис. 2.4. *а* — Наиболее сильно взаимодействующие орбитали молекул D и A; *б* — возможные взаимодействия между орбиталями молекул D и A. Знак «+» означает **дестабилизирующее** взаимодействие между заполненными орбиталями. Заштрихованные клетки соответствуют стабилизирующему взаимодействию вакантных и заполненных орбиталей. Знаком «–» отмечены взаимодействия, запрещенные по симметрии, знаком «0» — взаимодействие двух пустых орбиталей

Например, пусть молекула D имеет пять МО, три из которых заняты парами электронов, а молекула A — четыре МО: две занятые и две свободные, и пусть эти орбитали расположены так, как показано на рис. 2.4,*а*. Если учесть симметрию орбиталей (*S* — симметричная, *A* — антисимметричная) и не учитывать взаимодействия между двумя пустыми МО, то в этой системе возможно 8 парных взаимодействий между пустой и занятой орбиталями или между

двумя занятыми орбиталями (рис. 2.4,*б*). Взаимодействия между занятыми и вакантными орбиталями стабилизируют комплекс DA, т. е. способствуют реакции D с A, однако энергия стабилизации для разных пар орбиталей различна, так как зависит от разности энергии взаимодействующих орбиталей ΔE_α (уравнение (2.8)). Эта разность наименьшая для пары ψ_3^D/ψ_3^A (рис. 2.4,*а*). Именно на это наиболее сильное взаимодействие и следует в первую очередь обращать внимание при анализе реакционной способности молекул, хотя и другие взаимодействия могут вносить существенный вклад в реакцию. Орбитали, между которыми происходит наиболее сильно выраженное взаимодействие, называются *граничными орбиталями.*

Граничные орбитали — это высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) донора (молекулы D) и нижняя свободная молекулярная орбиталь (НСМО) акцептора (молекула A; рис. 2.4). Молекула D характеризуется относительно высокой энергией ВЗМО^D, а молекула A — относительно низкой энергией НСМО^A, эти орбитали расположены ближе друг к другу, чем орбитали ВЗМО^A и НСМО^D (рис. 2.4,*а*). По этой причине можно утверждать, что в реакции D + A молекула D будет донором, а молекула A — акцептором электронов, но не наоборот. Донор (нуклеофил, основание Льюиса) характеризуется относительно высоким уровнем ВЗМО, а акцептор (электрофил, кислота Льюиса) — относительно низким уровнем НСМО.

С учетом электростатического взаимодействия возмущение (P), возникающее при контакте молекул D и A, можно выразить уравнением

$$P = 2(C_D C_A \beta)^2/\Delta E_{ГМО} - q_d q_a/r, \qquad (2.9)$$

где $\Delta E_{ГМО}$ — разность уровней граничных молекулярных орбиталей. В этом уравнении первый член отражает понижение энергии вследствие орбитального взаимодействия, а второй член — тоже понижение энергии (так как обычно донорный атом d имеет частичный отрицательный заряд, а акцепторный атом a — частичный положительный заряд), но уже вследствие взаимодействия зарядов, т. е. электростатического притяжения.

В некоторых реакциях главное влияние оказывает орбитальное взаимодействие, тогда говорят, что реакция имеет *орбитальный контроль*. Если преобладающее влияние оказывает электростатический член, то реакция имеет *зарядовый контроль.*

Зарядовым и орбитальным контролем объясняется разный тип взаимодействия между жесткими и мягкими кислотами и основаниями. Эта важная концепция рассматривается в главе 3.

2.4. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ π-ОРБИТАЛИ

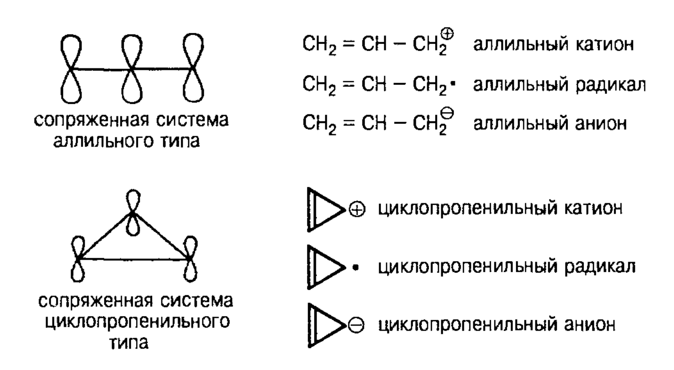
Контурные диаграммы молекулярных орбиталей, примеры которых были даны в главе 1 (рис. 1.15–1.22), получены в результате расчета на ЭВМ. Они дают объемные представления о пространственной форме орбиталей, которая характеризует распределение плотности данной занятой или данной незанятой орбитали по отдельным атомам молекулы, т. е. вклад каждой атомной орбитали в рассматриваемую МО. Суммируя вклады АО отдельных атомов по всем связывающим МО, мы получаем картину распределения электронной плотности в молекуле. Распределение плотности граничных орбиталей ВЗМО и НСМО дает представление о преимущественном месте атаки электрофилов или нуклеофилов, т. е. об ориентации в реакциях присоединения или замещения с участием данной молекулы.

Разработан также качественный метод графического изображения молекулярных орбиталей, основанный на представлениях МО в виде определенных комбинаций «кружков» и «гантелей» (или «розеток» в случае участия d-орбиталей). Хотя этот метод и не дает точной картины, симметрию и узловые свойства орбиталей он передает правильно. Метод основан на теории ВМО. Упрощенные графические изображения МО уже были приведены на рис. 1.15–1.22. Теперь мы опишем основные правила, которыми нужно руководствоваться при графическом построении МО, и начнем с π-систем, поскольку для них эти правила наиболее просты. Молекулярные орбитали σ-симметрии будут рассмотрены в разделе 2.5.

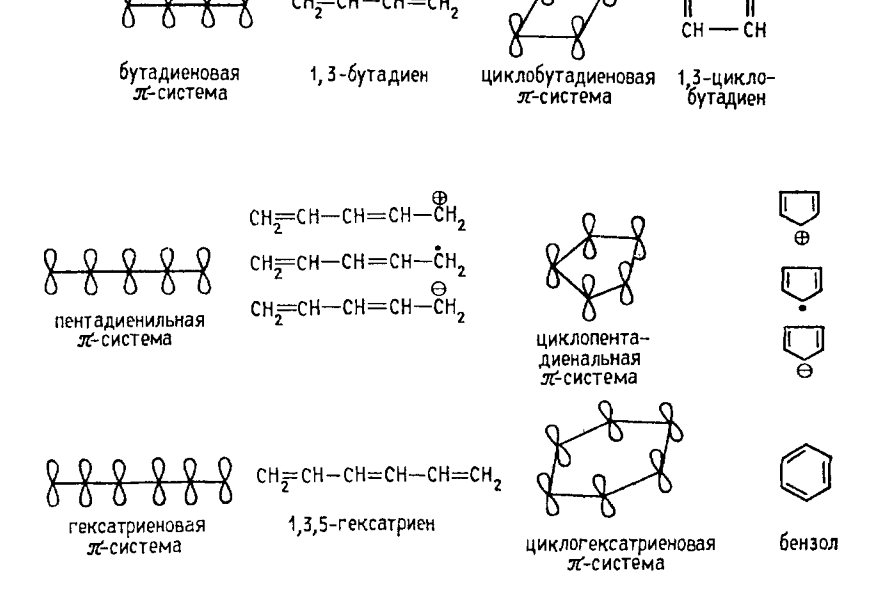
2.4.1. ГРАФИЧЕСКОЕ ПОСТРОЕНИЕ π-ОРБИТАЛЕЙ

Сопряжение — внутримолекулярное возмущение соседних атомных p-орбиталей. В непредельных углеводородах, содержащих соответствующие друг с другом, т. е. сопряженные, кратные (двойные или тройные) связи, π-орбитали кратных связей могут возмущаться путем бокового перекрывания. В результате образуется делокализованная π-система, орбитали которой охватывают всю сопряженную систему и называются молекулярными π-орбиталями. Это хорошо видно из рис. 1.22 (гл. 1), на котором изображены полученные с помощью ЭВМ объемные контуры

π-орбиталей бутадиена. Сопряженные системы могут быть линейными или циклическими. Минимальные сопряженные системы состоят из трех *p*-орбиталей. К ним относятся аллильные и циклопропенильные катион, радикал или анион:



Четырехатомной π-системе соответствуют 1,3-бутадиен и циклобутадиен; к пятиатомной системе относятся пентадиенильные и циклопентадиенильные катион, радикал и анион; шестиатомные сопряженные системы — это 1,3,5-гексатриен, бензол и т. д.:



Очевидно, что нейтральные сопряженные углеводороды, в которых все атомы углерода четырехвалентны, содержат четное число

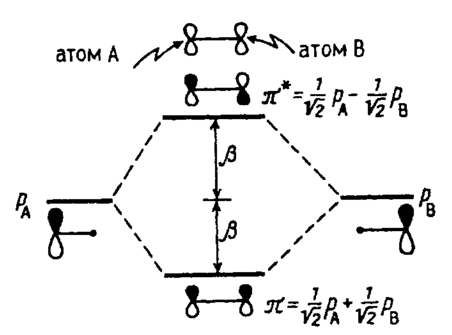


Рис. 2.5. Представление молекулярных орбиталей через составляющие их атомные орбитали. Более реальная картина орбиталей этилена дана на рис. 1.19 (гл. 1)

атомов, имеющих p-орбитали. Нечетные сопряженные системы представляют собой или катион, или радикал, или анион.

Простейшей π-системой является одиночная атомная p-орбиталь, например, в метильном катионе, радикале или плоском анионе. Когда объединяются две p-орбитали, образуется этиленовая π-система, состоящая из связывающей и разрыхляющей орбитали. Эти орбитали можно построить на основе теории возмущений, как показано на рис. 2.5 (ср. рис. 2.1).

Здесь взаимодействуют две $C2p$-орбитали одинаковой энергии, поэтому должно быть возмущение первого порядка, которое описывается уравнением (2.6). Орбиталь π имеет вид $\pi = C_A p_A + C_B p_B$, а орбиталь $\pi^* = C_A^* p_A + C_B^* p_B$, где C_A, C_B, C_A^* и C_B^* — коэффициенты, с которыми входят орбитали p_A и p_B в орбитали π и π^*. Для нормализованных орбиталей, т. е. орбиталей, согласованных с принципом квантования (см. разд. 1.3, гл. 1), $C_A^2 + C_B^2 = 1$ и $C_A^{*2} + C_B^{*2} = 1$. Кроме того, $C_A^2 + C_A^{*2} = 1$ и $C_B^2 + C_B^{*2} = 1$. Поскольку возмущение первого порядка, p_A и p_B вносят одинаковые вклады в π и π^* и, следовательно, $C_A = C_B = C_A^* = C_B^* = 1/\sqrt{2}$.

По аналогии с молекулой этилена строятся π-МО простейших сопряженных систем — аллильной и циклопропенильной. Для этого рассматриваются возмущения, возникающие в системе при объединении двух орбиталей этилена (π и π^*) и одиночной p-АО. Возмущения при образовании аллильной системы изображены на рис. 2.6.

В результате возмущения второго порядка орбиталь π, взаимодействуя с орбиталью p, в фазе дает орбиталь ψ_1, а в противофазе — орбиталь ψ_2'. Орбиталь π^*, взаимодействуя с орбиталью p, в фазе дает орбиталь ψ_2'', а в противофазе — орбиталь ψ_3.

Внимание! На рис. 2.6, *а* из трех базисных орбиталей получились четыре возмущенные, хотя возмущенных орбиталей должно быть тоже три. Эту ошибку легко исправить. Рассмотрим орбитали

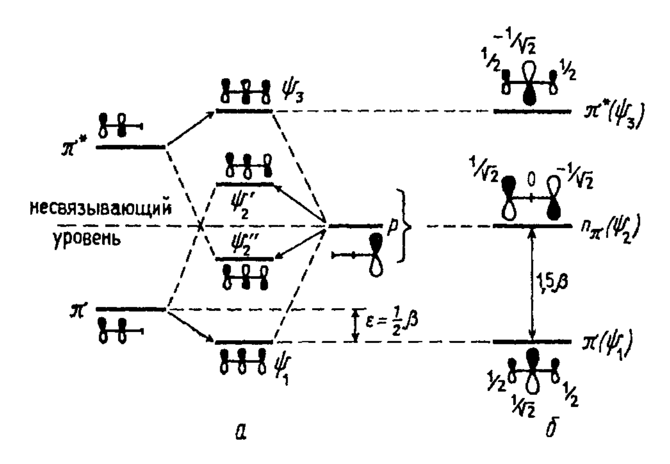


Рис. 2.6. Этапы построения (*а*) и истинные (*б*) π-орбитали аллильного типа

ψ_2' и ψ_2''. Несвязывающий уровень *p* под влиянием возмущения со стороны орбитали π этилена повысился (до ψ_2'), а под влиянием возмущения со стороны орбитали π^* понизился (до ψ_2''). Значит, несвязывающий уровень практически не изменился. Другими словами, уровни ψ_2' и ψ_2'' мы должны заменить одной несвязывающей орбиталью ψ_2. Какова симметрия этой аллильной несвязывающей орбитали? Сравним диаграммы некорректных орбиталей ψ_2' и ψ_2''. Правые и левые *p*-АО-составляющие для обеих орбиталей выглядят одинаково, но средняя *p*-АО орбитали ψ_2' имеет относительные знаки верхней и нижней долей, противоположные относительным знакам верхней и нижней долей орбитали ψ_2''. Значит, несвязывающая аллильная орбиталь должна иметь нулевой вклад от центрального атома углерода, т. е. на диаграмме несвязывающей аллильной π-орбитали вклад центральной *p*-АО должен отсутствовать. Таким образом, три π-орбитали аллильной системы имеют симметрию, показанную на рис. 2.6,*б*.

Из рисунка видно, что сопряжение понижает энергию π-электронов по сравнению с их энергией в изолированной двойной связи.

Аллильная сопряженная π-система стабильнее (т. е. имеет более низкую энергию π-электронов) по сравнению с системой «изолированная этиленовая π-связь плюс изолированная *p*-орбиталь» за счет понижения энергии электронной пары на нижней π-орбитали ψ_1. Обычно несвязывающие орбитали обозначают символом *n*; таким образом, аллильная π-система имеет три орбитали: $\pi(\psi_1)$, $n_n(\psi_2)$ и $\pi^*(\psi_3)$.

Энергию стабилизации аллильной π-системы можно вычислить, например, методом Хюккеля (гл. 1, с. 54) или с помощью уравнения (2.8), в котором коэффициенты равны $1/\sqrt{2}$ (см. рис. 2.5) и 1 (для одиночной p-орбитали), а $\Delta E_\alpha = \beta$. Вычисления показывают, что орбиталь ψ_1 имеет более низкую энергию по сравнению с π-орбиталью этилена (рис. 2.6) на величину $\varepsilon = (1\sqrt{2} \cdot 1)^2 \beta^2/\beta = 1/2\beta$, а поскольку эта орбиталь занята двумя электронами, энергия стабилизации будет равна β.

Теперь рассмотрим коэффициенты, с которыми каждая из трех углеродных p-орбиталей входит в каждую из трех делокализованных аллильных π-орбиталей. Последние можно записать в следующем виде:

$$\psi_3 = C_{31}\varphi_1 + C_{32}\varphi_2 + C_{33}\varphi_3 \quad \text{(разрыхляющая)},$$

$$\psi_2 = C_{21}\varphi_1 + C_{22}\varphi_2 + C_{23}\varphi_3 \quad \text{(несвязывающая)},$$

$$\psi_1 = C_{11}\varphi_1 + C_{12}\varphi_2 + C_{13}\varphi_3 \quad \text{(связывающая)}.$$

Первая цифра индекса при коэффициенте C отражает порядковый номер орбитали ψ_i, а вторая — номер атома углерода в аллильной цепочке и номер его АО φ_i.

Коэффициенты C для любой π-системы можно рассчитать по методу Хюккеля, однако для длинных π-систем этот расчет достаточно труден. Для сопряженных полиенов с открытой цепью $H(CH{=}CH)_{N/2}H$, содержащих N атомов углерода, коэффициенты можно определить из уравнения

$$C_{ij} = [2/(N+1)]^{1/2} \sin[ij\pi/(N+1)], \qquad (2.10)$$

где i — номер данной молекулярной орбитали ($i = 1$ для самой нижней МО); j — положение данного атома в углеродной цепочке. Например, рассчитаем коэффициенты орбитали ψ_2 аллильной π-системы:

$$C_{21} = [2/(3+1)]^{1/2} \sin[(2 \cdot 1)\pi/(3+1)] = 1/\sqrt{2}\sin(\pi/2) = 1/\sqrt{2},$$

$$C_{22} = 1/\sqrt{2}\sin\pi = 0,$$

$$C_{23} = 1/\sqrt{2}\sin(3\pi/2) = -1/\sqrt{2}.$$

Следовательно, орбиталь ψ_2 имеет вид:

$$\psi_2 = 1/\sqrt{2}\varphi_1 + 0\varphi_2 - 1/\sqrt{2}\varphi_3.$$

Это означает, что орбитали φ_1 и φ_3 входят в ψ_2 с коэффициентами, одинаковыми по абсолютной величине, но противоположными по знакам, а вклад p-орбитали φ_2 в ψ_2 равен нулю, т. е. на центральном

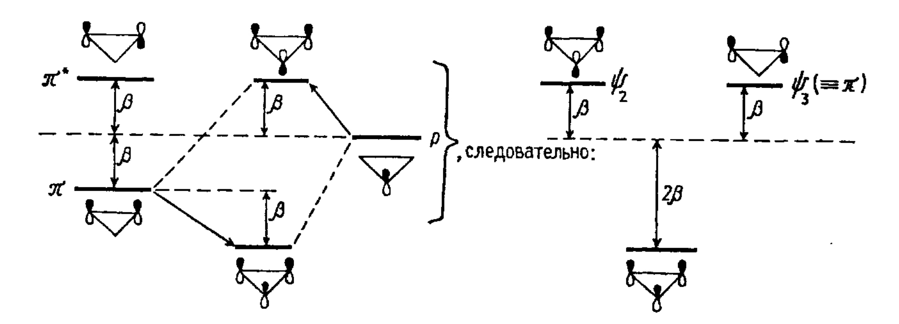


Рис. 2.7. π-Орбитали циклопропенильного типа

атоме углерода нет орбитали ψ_2. Центральный атом углерода в орбитали ψ_2 является узловым; через него проходит зеркальная плоскость симметрии, при отражении в которой волновая функция меняет знак.

Проведя аналогичные расчеты для ψ_1 и ψ_3, получим (ср. рис. 2.6,*б*)

$$\psi_1 = 1/2\varphi_1 + 1/\sqrt{2}\varphi_2 + 1/2\varphi_3,$$

$$\psi_3 = 1/2\varphi_1 - 1/\sqrt{2}\varphi_2 + 1/2\varphi_3.$$

Нижняя орбиталь ψ_1 не имеет узлов, а затем число узлов возрастает на один при переходе к следующей, более высокой орбитали. Орбиталь ψ_1 симметрична относительно зеркальной плоскости (σ), проходящей через середину полиеновой цепи (через центральный атом углерода), вторая орбиталь ψ_2 антисимметрична относительно σ, а третья орбиталь ψ_3 опять симметрична.

Циклопропенильную π-систему можно рассматривать как результат взаимодействия одиночной p-АО одновременно по обоим концам π-орбиталей этиленового типа. Взаимодействие возможно только со связывающей π-МО, так как разрыхляющая орбиталь по симметрии не подходит под пару p-орбитали.

Следовательно, π^*-орбиталь не будет возмущаться (рис. 2.7).

Энергия этого возмущения определяется по уравнению, аналогичному уравнению (2.9), без члена, учитывающего взаимодействие зарядов (так как молекула этилена неполярна):

1 2

3

$$\varepsilon = \left[(c_1 \cdot c_3)^2 + (c_2 \cdot c_3)^2\right]\beta^2/\Delta E_\alpha = \left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 1\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 1\right)^2\right]\beta^2/\beta = \beta$$

Это означает, что энергия π-орбитали этилена понижается на β, а энергия π^*-орбитали повышается на β, т. е. относительно

несвязывающего уровня орбиталь ψ_1 лежит на 2β ниже, а орбиталь ψ_2 — на 1β выше (рис. 2.7). Электронная пара на орбитали ψ_1 имеет, следовательно, энергию на 4β ниже, чем она была бы на чистой *p*-орбитали, и на 2β ниже, чем если бы она была на этиленовой π-орбитали. Циклопропенильный катион должен быть стабильнее открытого аллильного катиона на величину β (ср. рис. 2.6 и 2.7).

Орбитали ψ_2 и ψ_3 циклопропенильной π-системы вырождены и по энергии не отличаются от разрыхляющей π^*-орбитали изолированной двойной связи (рис. 2.7). Циклопропенильный радикал, который имеет три π-электрона, по π-электронной энергии не отличается от аллильного радикала, а четырехэлектронный циклопропенильный анион на β менее стабилен, чем аллильный анион. Повышенная стабильность циклопропенильного катиона соответствует его ароматическому характеру (гл. 12). Циклопропенильный анион антиароматичен и нестабилен. Если бы он существовал, то представлял бы собой бирадикал, в котором два из четырех π-электронов занимают по одному вырожденные орбитали ψ_2 и ψ_3 и имеют параллельную ориентацию спинов (правило Хунда; см. разд. 1.6, гл. 1).

Орбитали циклопропенильной системы, рассчитанные по методу Хюккеля, имеют следующий вид:

1 2 3

$$\left.\begin{aligned}\psi_3 &= 1/\sqrt{2}\varphi_1 - 1/\sqrt{2}\varphi_2\\ \psi_2 &= 1/\sqrt{6}\varphi_1 + 1/\sqrt{6}\varphi_2 - 2/\sqrt{6}\varphi_3\end{aligned}\right\}\ \text{разрыхляющие, вырожденные}$$

$$\psi_1 = 1/3\varphi_1 + 1/3\varphi_2 + 1/3\varphi_3.$$

Нижняя орбиталь не имеет узлов, а две верхние имеют по одному узлу. Поскольку π-электронная система циклическая, узловые поверхности проходят через центр описанной окружности. На приведенных ниже диаграммах показаны проекции *p*-орбиталей на плоскость трехчленного цикла:

ψ_3 один узел

ψ_2 один узел

ψ_1 нет узлов

1,3-Бутадиен и 1,3-циклобутадиен представляют собой более протяженные сопряженные π-системы, содержащие четыре атомные *p*-орбитали. Бутадиеновые π-орбитали можно построить из

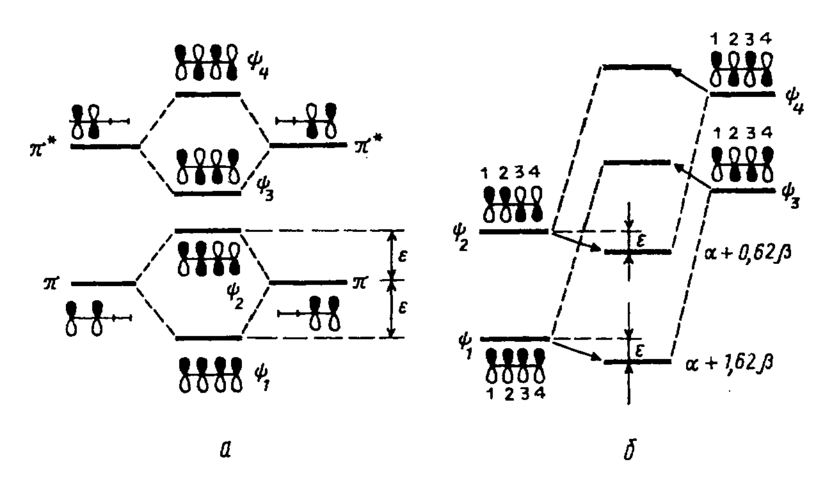


Рис. 2.8. *а* — Возмущение первого порядка этиленовых орбиталей при образовании бутадиеновой π-системы; *б* — возмущение второго порядка

двух этиленовых фрагментов, каждый из которых имеет две орбитали: π и π^*. В данном случае необходимо учесть все четыре взаимных возмущения. Взаимодействие между двумя связывающими орбиталями является возмущением первого порядка и дает орбитали ψ_1 и ψ_2, образующиеся по правилу 1 (разд. 2.3.4). Такое же взаимодействие между разрыхляющими орбиталями дают орбитали ψ_3 и ψ_4 (рис. 2.8,*а*). Изменения энергии, которыми сопровождается это возмущение, можно вычислить по уравнению $\varepsilon = \alpha \pm C_x C_y \beta$ (ср. уравнение (2.6)), где $C_x = C_y = 1\sqrt{2}$ — коэффициенты, с которыми атомные p-орбитали входят в π-МО этиленовых фрагментов (ср. рис. 2.5). Таким образом, $\varepsilon = 1/2\beta$. Однако при таком взаимодействии общая энергия четырех π-связывающих электронов не меняется, так как понижение энергии при образовании ψ_1 компенсируется повышением энергии при образовании ψ_2. Если же принять во внимание и перекрывание, то рассматриваемое возмущение первого порядка приведет даже к повышению общей энергии (разд. 2.3.5).

Понижение энергии бутадиена по сравнению с энергией двух изолированных этиленовых фрагментов обеспечивается смешиванием связывающей орбитали бутадиена ψ_1 с антисвязывающей орбиталью ψ_3, а также связывающей орбитали ψ_2 с антисвязывающей орбиталью ψ_4.

Взаимодействие связывающих и разрыхляющих орбиталей является возмущением второго порядка (рис. 2.8,*б*). Его обычно рассматривают как добавочное возмущение орбиталей, уже образо-

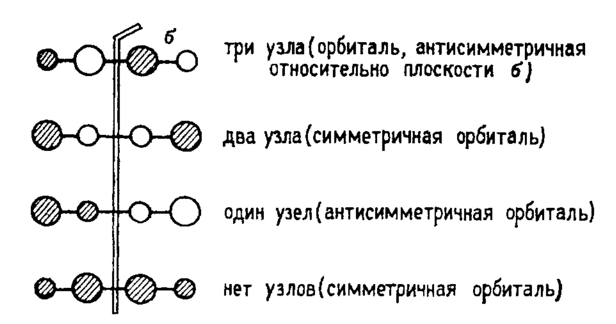
вавшихся при возмущении первого порядка (рис. 2.8,*а*). Орбитали с разной симметрией не могут смешиваться друг с другом. Например, если бы орбиталь ψ_1 взаимодействовала с орбиталью ψ_4, то перекрывание в фазе орбиталей на атомах углерода 1 и 3, происходящее при наложении одной орбитали на другую, целиком уничтожалось бы перекрыванием в противофазе орбиталей на атомах 2 и 4. Однако орбитали ψ_1 и ψ_3, которые обе симметричны относительно центра молекулы (т. е. относительно операции симметрии, которая называется ***инверсией*** и обозначается буквой i), могут смешиваться друг с другом. То же относится и к орбиталям ψ_2 и ψ_4, которые обе антисимметричны относительно операции i и, следовательно, могут смешиваться.

Величина этого возмущения второго порядка $\varepsilon = (C_x C_y \beta)^2/\Delta E$ (уравнение (2.8), $\Delta E = 2\beta$, см. рис. 2.5) составляет только $\varepsilon = \frac{1}{8}\beta$. Однако такое возмущение второго порядка понижает энергию всех четырех связывающих π-электронов и, следовательно, делокализованная четырехэлектронная π-система бутадиена стабильнее двух изолированных π-связей на $4\varepsilon = \frac{1}{2}\beta$.

Коэффициенты при атомных орбиталях бутадиена, вычисленные по уравнению (2.10), имеют следующие значения:

$$\psi_4 = 0{,}37\varphi_1 + 0{,}60\varphi_2 + 0{,}60\varphi_3 - 0{,}37\varphi_4,$$
$$\psi_3 = 0{,}60\varphi_1 - 0{,}37\varphi_2 - 0{,}37\varphi_3 + 0{,}60\varphi_4,$$
$$\psi_2 = 0{,}60\varphi_1 + 0{,}37\varphi_2 - 0{,}37\varphi_3 - 0{,}60\varphi_4,$$
$$\psi_1 = 0{,}37\varphi_1 + 0{,}60\varphi_2 + 0{,}60\varphi_3 + 0{,}37\varphi_4.$$

Отсюда можно вывести размеры и узловые свойства орбиталей (ср. рис. 2.11):



Так же как и для аллильной системы, орбитали чередуются по симметрии и при переходе от более низких к более высоким уровням постепенно возрастает число узлов.

π-Орбитали циклобутадиена будут рассмотрены в разделе 2.4.3.

2.4.2. π-ОРБИТАЛИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЕНОВ

К линейным π-системам, которые мы будем условно называть *полиенами*, относятся молекулы типа

$$H{-}(CH)_n{-}H,$$

где $n = 1,2,3\ldots$ и т. д. Если n — четное число, то молекула представляет собой стабильный нейтральный полиен, а если n нечетно, то молекула представляет собой неустойчивые катион, радикал или анион. Таким системам свойственно реагировать по концевым атомам сопряженной цепочки, благодаря чему они вступают в реакции 1,n-присоединения, циклоприсоединения, могут претерпевать сигматропные перегруппировки, циклизоваться в n-членные циклы, содержащие сопряженную систему на $(n - 2)$ атомов, и т. д.

Из линейных π-систем мы уже рассмотрели одиночную p-орбиталь, этиленовую, аллильную и бутадиеновую системы и выявили некоторые общие закономерности, касающиеся симметрии, узловых свойств и атомных коэффициентов молекулярных орбиталей. Количество делокализованных молекулярных орбиталей в точности равно количеству комбинирующихся атомных p-орбиталей. В качестве единственного элемента для однозначной классификации орбиталей по симметрии достаточно вертикальной зеркальной плоскости, проходящей через середину полиеновой цепочки (хотя молекулы полиенов имеют и другие элементы симметрии: горизонтальную плоскость, в которой лежат ядра всех атомов, ось второго порядка, проходящую через середину цепи, точку инверсии в центре молекулы). В этом разделе приводятся правила, с помощью которых можно построить молекулярные π-орбитали сопряженных линейных π-систем с любой длиной цепи.

Симметрия орбиталей. Орбитали чередуются по симметрии относительно зеркальной плоскости, проходящей через середину цепи, причем наиболее низкая по энергии орбиталь всегда будет симметричной.

Узловые свойства. Наиболее низкая по энергии орбиталь не имеет узлов. Число узлов увеличивается на единицу при переходе от данного уровня к следующему, более высокому. Высший уровень имеет узлы между каждой соседней парой АО. Узлы всегда располагаются симметрично относительно центральной зеркальной плоскости.

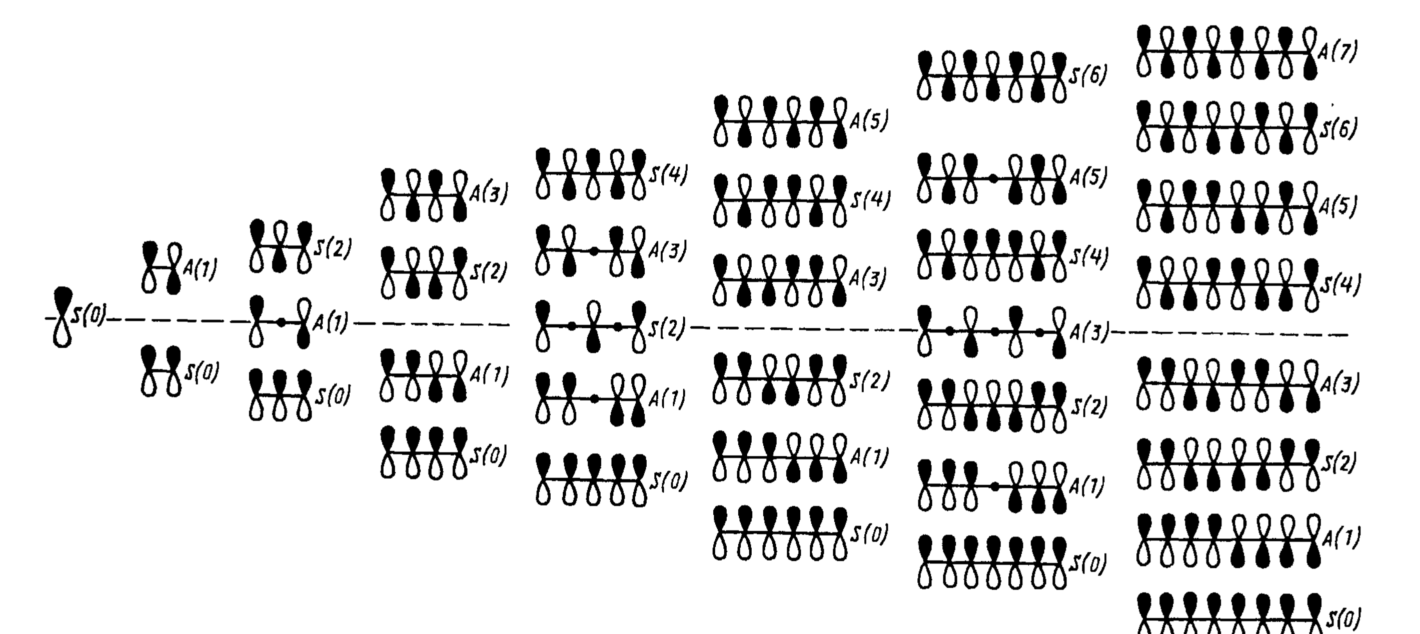


Рис. 2.9. Симметрия и узловые свойства π-орбиталей линейных полиенов. Орбитали симметричны (*S*) или антисимметричны (*A* относительно центральной зеркальной плоскости. В скобках указано количество узлов

Особенности нечетных полиенов. В полиеновых цепях с нечетным числом атомов центральный атом лежит в зеркальной плоскости, и антисимметричные орбитали должны иметь нулевой вклад от центрального атома. В этих случаях имеется несвязывающий уровень, в котором нулевые вклады четных атомов чередуются с p-орбиталями в альтернирующих фазах на нечетных атомах.

Вклады атомных орбиталей. Для каждой индивидуальной молекулярной орбитали сумма квадратов коэффициентов по всем составляющим ее атомным орбиталям равна единице. Для каждой индивидуальной атомной орбитали сумма C^2 по всем молекулярным орбиталям, в которые она вносит вклад, тоже равна единице. Это обязательное требование для нормализованных (удовлетворяющих принципу квантования) орбиталей. Коэффициенты, характеризующие вклады отдельных атомов в каждую молекулярную орбиталь, можно вычислить по уравнению (2.10).

На рис. 2.9 приведены эскизы π-орбиталей для линейных полиенов с $n = 1-8$, которые построены в соответствии с правилами 1, 2 и 3, но без учета величины коэффициентов, характеризующих вклады отдельных атомов. Диаграмма правильно передает симметрию и узловые свойства орбиталей, и этого часто бывает достаточно для качественного предсказания реакционной способности молекул.

2.4.3. АЛЬТЕРНАНТНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Расчет энергий молекулярных орбиталей, например по методу Хюккеля, в случае больших молекул является очень утомительным процессом, так как приходится решать обширные детерминанты. Обычно для решения больших детерминантов используют ЭВМ или размер детерминанта уменьшают, применяя методы математической теории групп. Но есть и другие пути.

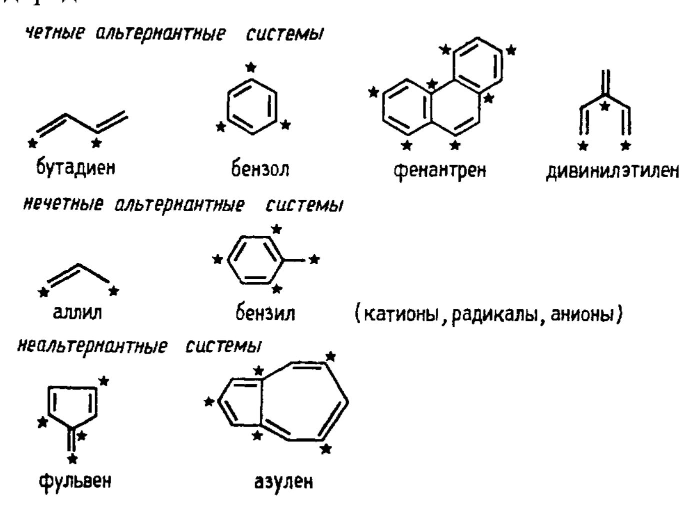
Богатую информацию о молекулярных орбиталях можно получить, подсчитав число и проанализировав расположение атомов в молекуле. Как уже говорилось выше, энергия МО прямо связана с числом узлов в данной МО, т. е. с взаимным расположением положительных и отрицательных долей атомных орбиталей. Чтобы оценить относительную энергию МО, необходимо подсчитать число узлов. Например, в аллильной системе нижняя π-орбиталь не имеет узлов, следующая имеет один узел, а третья — два узла (рис. 2.9). Относительную энергию этих МО легко определить, если подсчитать и суммировать число связывающих (+) и разрыхляющих (−) взаимодействий между соседними АО. Для аллильной системы нижняя орбиталь имеет два связывающих взаимодействия, средняя

не имеет ни связывающих ни разрыхляющих взаимодействии, а верхняя орбиталь имеет два антисвязывающих взаимодействия:



Циклические сопряженные углеводороды имеют вырожденные МО (см. рис. 2.7), возникающие вследствие того, что узлы могут проходить через цикл двумя разными путями, и в результате получаются две орбитали с одинаковой суммой связывающих и несвязывающих взаимодействий. Например, бензол (см. гл. 12) имеет нижнюю связывающую орбиталь с энергией 6(+), две вырожденные связывающие МО с энергией 2(+), две вырожденные антисвязывающие МО с энергией 2(−) и верхнюю антисвязывающую МО с энергией 6(−).

Расчеты молекулярных орбиталей можно еще более упростить, если рассмотреть свойства класса соединений известного под названием *альтернантные углеводороды* (АУ). Альтернантные углеводороды определяются как любые плоские сопряженные углеводороды, в которых атомы углерода можно поделить на помеченные (звездочкой) и непомеченные таким образом, что два помеченных или два непомеченных атома не будут находиться по соседству друг с другом. Ниже приведены примеры альтернантных и неальтернантных углеводородов:



Неальтернантные углеводороды содержат циклы с нечетным числом атомов углерода.

2.4.3.а. ПАРНОСТЬ ОРБИТАЛЕЙ

При построении π-системы бутадиена из двух локализованных π-связей (см. рис. 2.8) расположение орбиталей относительно энергетического уровня атомной p-орбитали остается симметричным. То же самое будет наблюдаться, если соединить два бутадиеновых фрагмента в октатетраен или бутадиеновый фрагмент двумя концами с этиленовым фрагментом в молекулу бензола. Во всех этих случаях мы начинаем с двух симметрично расположенных наборов орбиталей и в результате возмущения получаем также симметричное расположение МО конечного полиена. Каждой, связывающей орбитали с энергией $(\alpha - \varepsilon)$ найдется парная орбиталь с энергией $(\alpha + \varepsilon)$, где α — энергия одиночной p-орбитали.

Для π-систем с нечетным числом атомов углерода число МО нечетно. При этом одна орбиталь (средняя) является несвязывающей, но общая картина остается симметричной, т. е. каждой связывающей орбитали соответствует парная антисвязывающая орбиталь (рис. 2.9). Парность орбиталей является характерным свойством альтернантных углеводородов, циклических и ациклических, четных и нечетных.

Другая картина наблюдается для неальтернантных углеводородов, т. е. для сопряженных систем, содержащих циклы с нечетным числом атомов углерода (рис. 2.7). Мы получали циклопропенил двусторонним возмущением этиленовой системы и одиночной p-орбитали. π-Орбиталь этилена может взаимодействовать с p-орбиталью связывающим или антисвязывающим образом, и при этом образуются орбитали ψ_1 и ψ_2. Третья МО эквивалентна невозмущенной π^*-орбитали. Таким образом, циклопропенильная система несимметрична: она имеет одну сильно связывающую орбиталь с энергией $(\alpha - 2\beta)$ и две менее сильно антисвязывающие с энергией $(\alpha + \beta)$. Непарность орбиталей является характерным свойством неальтернантных углеводородов.

2.4.3.б. ОСОБЕННОСТИ АЛЬТЕРНАНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Альтернантные системы интересны тем, что их строение и реакционную способность можно очень легко рассчитать.

Распределение электронов в четных альтернантных системах. Согласно правилу 4 (разд. 2.4.2), для каждой атомной орбитали сумма квадратов коэффициентов ΣC^2 по всем молекулярным орби-

талям равна единице, и так как молекулярные орбитали четных АУ располагаются симметрично относительно несвязывающего уровня, связывающие и разрыхляющие парные орбитали (например, ψ_1 и ψ_4 или ψ_2 и ψ_3 в случае бутадиена) должны отличаться не по величине коэффициентов, а только по разному чередованию знаков p-орбиталей (с. 125). Следовательно, для связывающих орбиталей $\Sigma C^2 = 0{,}5$, а поскольку на каждой связывающей орбитали находятся по два электрона, общая π-электронная плотность на каждом атоме (по всем орбиталям) равна единице ($2\Sigma C^2 = 1$). Таким образом, в четных АУ (этилене, бутадиене, гексатриене, октатетраене, бензоле и т. д.) π-электроны в целом равномерно распределены по сопряженной системе, хотя на каждой индивидуальной орбитали распределение неравномерное.

Распределение электронов в нечетных альтернантных системах. Важной особенностью нечетных АУ является наличие несвязывающей молекулярной орбитали (n_π). Для этой орбитали коэффициенты C_n очень просто определить, пользуясь методом Лонге—Хиггинса, развитым Дьюаром. Метод состоит в следующем:

1) расставим звездочки так, чтобы ими было помечено максимальное количество атомов;

2) коэффициенты для всех непомеченных атомов должны быть равными нулю (см. орбиталь ψ_2 для аллила; см. рис. 2.6);

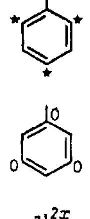
3) сумма коэффициентов у всех помеченных звездочкой атомов, окружающих любой непомеченный атом, должна быть равной нулю;

4) для всей орбитали $\Sigma C^2 = 1$ (условие нормировки).

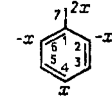
Чтобы проиллюстрировать эти правила, рассмотрим бензольную систему (бензильный катион, радикал или анион):

1) звездочкой помечены четыре положения, и только три не помечены;

2) коэффициенты в непомеченных положениях равны нулю;



3) относительные величины коэффициентов у помеченных атомов определяются простыми арифметическими действиями. Начинаем с того, что приписываем величину x коэффициенту C_4, тогда $C_2 = -x$, чтобы сумма вокруг положения 3 была нулевой. Таким же образом определяем все другие коэффициенты. В более обширных π-системах, кроме x, можно ввести дополнительные, произвольно взятые значения коэффициентов (например, y, z и т. д.), однако в конце всегда получится достаточно



уравнений, чтобы все коэффициенты выразить через единственную переменную x:

$2/\sqrt{7}$

$-1/\sqrt{7}$ $-1/\sqrt{7}$

$1/\sqrt{7}$

4) $\Sigma C_n^2 = 7x^2$, следовательно, $x = \pm 1/\sqrt{7}$.

Таким образом, бензильная несвязывающая МО имеет вид

$$\psi_{n_\pi} = (1/\sqrt{7})(-\varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_6 + 2\varphi_7)$$

или

В бензильном радикале на этой орбитали находится один электрон (рис. 2.10) и суммарная (по всем занятым орбиталям) π-электронная плотность на каждом атоме углерода равна единице. Для любого атома сумма коэффициентов по всем орбиталям ΣC^2 (по связывающим МО) $+\Sigma C^2$ (по разрыхляющим МО) $+C^2(n_\pi) = 1$. Из условия парности (симметрии расположения МО): ΣC^2 (по связывающим МО) = ΣC^2 (по разрыхляющим МО). Электронная плотность равна $2\Sigma C^2$ (по связывающим МО) $+C^2(n_\pi) = 1$.

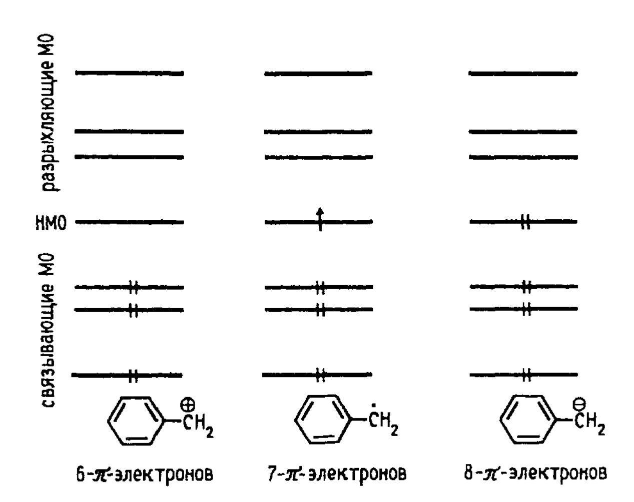


Рис. 2.10. π-Орбитали бензильной системы

При ионизации бензильного радикала путем отнятия одного электрона получается катион, в котором отсутствует электрон, в радикале находившийся на n_π, т. е. n_π имеет положительную «дырку» (рис. 2.10,*а*). Эта «дырка» распределена по молекуле, и поскольку связывающие орбитали остаются заполненными, распределение положительного заряда согласуется с величиной C_n^2 на каждом атоме. Аналогично, в бензильном анионе, в котором на n_π имеется второй электрон, отрицательный заряд распределен в соответствии с квадратами коэффициентов, учитывающих вклад каждого атома в несвязывающую орбиталь:

+4/7; +1/7; +1/7; +1/7
бензильный катион

−4/7; −1/7; −1/7; −1/7
бензильный анион

Такое распределение заряда в бензильном катионе и анионе соответствует $(-M)$-эффекту группы $-CH_2^+$ и $(+M)$-эффекту группы $-CH_2^-$:

$\oplus CH_2$
катион

$\ominus$:CH$_2$
анион

Энергия делокализации. При образовании бутадиена из двух этиленовых фрагментов (см. рис. 2.8) изменяется энергия, вследствие взаимного возмущения двух π-систем четных АУ. Это изменение энергии рассчитать не очень легко. Возмущение первого порядка между двумя полностью занятыми или двумя пустыми орбиталями не понижает энергию. Понижение энергии обусловлено относительно слабым взаимодействием второго порядка между связывающими и антисвязывающими орбиталями. В первом приближении величина этого эффекта второго порядка для линейных (ациклических) π-систем не зависит от того, какие четные АУ взаимно возмущаются, т. е. можно добавлять этиленовые фрагменты и общая энергия каждый раз будет оставаться одной и той же. Это означает, что ациклические сопряженные полиены сильно похожи на системы с локализованными π-связями, что отражается в длинах связей. Двойные связи в ациклических полиенах имеют практически такую же длину, как и в этилене. Тем не менее «простые» (в классическом понимании) связи в полиенах заметно короче, чем в этане (1,48 Å вместо 1,54 Å). Это является следствием возмущения второго порядка. Возмущение первого порядка не

сближает объединяющиеся атомы двух этиленовых фрагментов, а возмущение второго порядка их сближает, так как это сопровождается пусть небольшим, но реальным выигрышем энергии. Для всех ациклических полиенов вклад возмущения второго порядка, отражающийся в уменьшении длины «простых» связей, приблизительно один и тот же. Поэтому теплоту образования полиенов можно вычислить просто как сумму энергий отдельных связей, используя «исправленную» величину энергии «простой» связи C−C (91 вместо 82 ккал/моль как в этане). Однако если в случае алканов использование в повседневной работе химика модели локализованных связей оправдано, то в случае полиенов это не так. Ациклические полиены склонны реагировать по концам π-системы.

Например, бутадиен присоединяет молекулу брома не только по двойной связи, но и в положении 1,4;

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H_2}{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}{-}CH{=}CH_2 + \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H_2}{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H_2}.$$

Кроме того, рис. 2.8 и 2.9 показывают, что делокализация на самом деле является существенной чертой строения этих молекул. Фактически существование молекул с делокализованными связями было понято еще много десятилетий назад, что отразилось, в частности, в теории «остаточных валентностей» Тиле. Тем не менее в случае бутадиена, гексатриена, октатетраена и т. д. влияние делокализации на общую энергию (но не на энергию отдельных орбиталей) невелико и многие свойства таких молекул можно описать на основе модели с локализованными связями (см. гл. 7). Выявить делокализацию можно более явно, если при построении π-системы полиенов мы будем объединять два фрагмента нечетных АУ. Пусть, например, объединяются π-системы двух аллильных радикалов. Прежде всего необходимо пояснить, что подразумевается под термином «объединение π-систем». Аллильный радикал теоретически может существовать как π-радикал или как σ-радикал, в котором орбиталь, несущая неспаренный электрон, приблизительно представляет собой sp^3-гибрид:

π-радикал σ-радикал

Более стабилен π-радикал, так как в нем возможна делокализация неспаренного электрона. Радикалы могут объединяться, перейдя в процессе объединения в σ-радикалы, с образованием 1,5-гексадиена, что реально и происходит в химических реакциях, проводимых с аллильными радикалами:

$$2CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 \rightarrow \underset{\text{1,5-гексадиен}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2}.$$

Чтобы объединить два π-радикала с образованием гексатриеновой π-системы, нужно еще и удалить по атому водорода от объединяющихся атомов углерода аллильных радикалов:

$$2CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 \rightarrow \underset{\text{1,3,5-гексатриен}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2}.$$

Этот процесс в обычных реакциях не происходит, так как требует затраты энергии на разрыв связей С—Н. Таким образом, объединение двух аллильных фрагментов в гексатриен мы производим лишь мысленно, не считаясь с затратами энергии на отрыв двух атомов водорода, поскольку нас интересует лишь вопрос: как изменится энергия шестиатомной π-системы по сравнению с двумя трехатомными?

При объединении двух нечетных АУ возникает большое возмущение их несвязывающих n_π-орбиталей, которые имеют равную энергию (рис. 2.11). Изменение общей энергии π-электронов (которое называется *энергией делокализации*, δE_π), если пренебречь малыми возмущениями второго порядка между заполненными и пустыми орбиталями (ср. рис. 2.8,*б*), будет определяться изменением энергии:

$$\delta E_\pi = 2\varepsilon = 2C_xC_y\beta, \qquad (2.11)$$

где C_x и C_y — коэффициенты атомов x и y в n_π двух объединяющихся нечетных АУ.

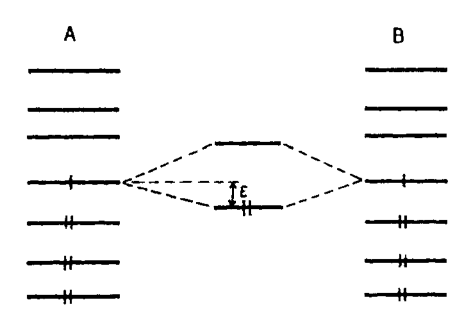
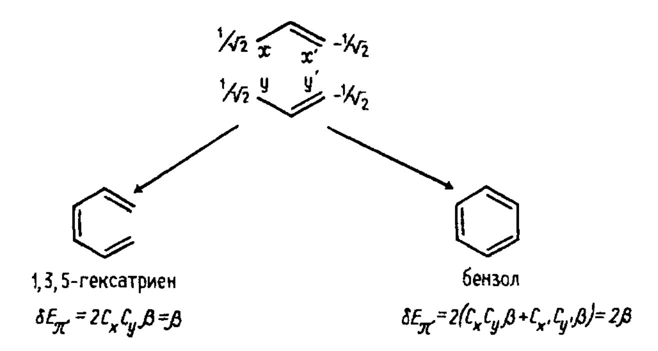


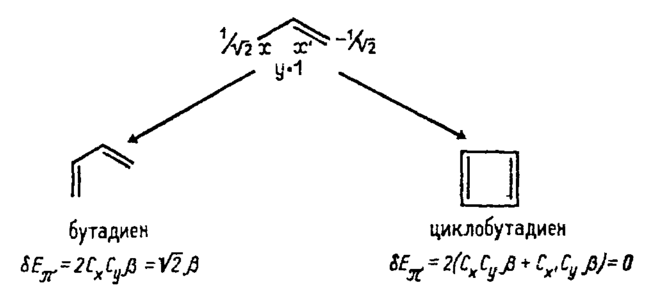
Рис. 2.11. Возмущение первого порядка между НМО двух фрагментов нечетных альтернантных углеводородов А и В

Два аллильных фрагмента можно объединить концом к концу — с образованием гексатриена или по обоим концам — с образованием бензола. Поскольку возмущения первого порядка аддитивны, при расчете δE_π для образования бензола уравнение 2.11 используется дважды — для взаимодействия xy и $x'y'$:



Бензол оказывается более стабильным, чем гексатриен, т. е. более стабильным, чем можно вычислить, исходя из таблицы энергий связей С—С, С=С, и С—Н. Следовательно, бензол является ароматическим углеводородом (см. гл. 12).

Если аллил объединить с одиночной p-орбиталью (обозначается жирной точкой и рассматривается как крайний случай нечетного АУ), то можно прийти или к бутадиену или к циклобутадиену:



В этом случае замыкание цикла энергетически нейтрально, так как $C_x C_y$ и $C_{x'} C_y$ сокращаются. Делокализованный циклобутадиен уже не ароматичен; он антиароматичен, т. е. менее стабилен, чем его аналог с открытой цепью или предположительно вычисленный по таблице энергий связей.

Поскольку при образовании циклобутадиена энергия не изменяется ($\delta E_\pi = 0$), аллильная n_π-орбиталь должна оставаться без изменения и поэтому циклобутадиен должен иметь несвязывающую МО. Но циклобутадиен — это четный АУ, в котором все МО парные, и следовательно, у него две несвязывающие орбитали.

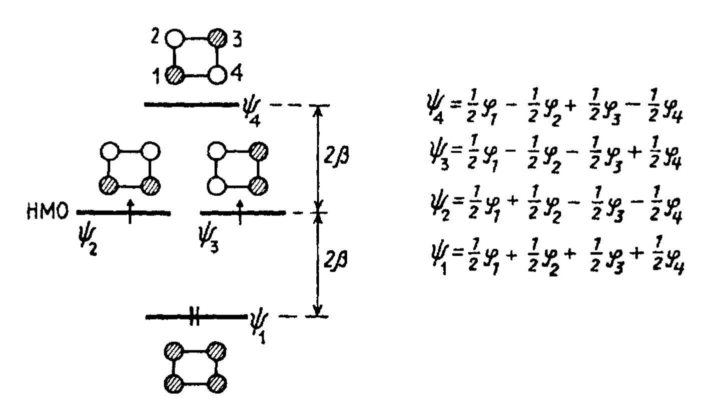


Рис. 2.12. π-Орбитали циклобутадиена. Коэффициенты рассчитаны по методу Хюккеля (все $C = 1/2$)

Учитывая правило Хунда, можно заключить, что циклобутадиен по электронной структуре представляет собой бирадикал (рис. 2.12), как и четырех π-электронный циклопропенильный анион (рис. 2.7). Энергия двух связывающих электронов циклобутадиена относительно несвязывающего уровня составляет $2 \times 2\beta = 4\beta$, а соответствующая энергия открытого бутадиена (см. рис. 2.8) равна $(2 \times 1{,}62 + 2 \times 1{,}62)\beta = 4{,}48\beta$, т. е. последняя система на $0{,}48\beta$ стабильнее (напомним, что $\beta < 0$).

Энергия делокализации неальтернантных систем. Описанный выше метод можно использовать и для оценки энергии делокализации четных неальтернантных углеводородов. Например, фульвен можно образовать из двух аллильных фрагментов следующим образом:

$1/\sqrt{2}$, x, $-1/\sqrt{2}$, $1/\sqrt{2}$, y, 0

$$\delta E_\pi = 2C_xC_y\beta + 0 = \beta .$$

поскольку δE_π для этилена равна β:

x 1, y 1

$$\delta E_\pi = C_xC_y\beta = \beta ,$$

фульвен, содержащий три сопряженные двойные связи, нисколько не стабильнее этилена.

С другой стороны, азулен немного стабильнее ациклического декапентаена, т. е. ароматичен, хотя его ароматичность менее

выражена, чем ароматичность нафталина. Это иллюстрируется следующим расчетом энергий делокализации:

$1/\sqrt{5}$ $-1/\sqrt{5}$ $1/\sqrt{5}$ $-1/\sqrt{5}$ $1/\sqrt{5}$ 1 → декапентаен $\delta E_\pi = 2\beta/\sqrt{5}$

$1/\sqrt{5}$ 1 $1/\sqrt{5}$ $1/\sqrt{5}$ → нафталин $\delta E_\pi = 3(2\beta/\sqrt{5}) = 6\beta/\sqrt{5}$

$1/\sqrt{5}$ $1/\sqrt{5}$ 1 0 → азулен $\delta E_\pi = 2(2\beta/\sqrt{5}) = 4\beta/\sqrt{5}$

2.4.4. π-СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОАТОМ

Энергия возмущения выражается в единицах β и отсчитывается от стандартного уровня α_C, который соответствует одиночной углеродной $2p$-орбитали (поэтому индекс — C) и называется *несвязывающим уровнем.* Однако если мы переходим от чисто углеродных π-систем к системам, содержащим гетероатом, например от этилена $CH_2{=}CH_2$ к формальдегиду $CH_2{=}O$, от аллильного аниона $CH_2{=}CH{-}CH_2^-$ — к енолят-аниону ацетальдегида $CH_2{=}CH{-}O^-$ или от бутадиена $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ — к акролеину $CH_2{=}CH{-}CH{=}O$, то кроме α_C появляется второй уровень — α_O, который соответствует одиночной $2p$-орбитали атома кислорода. Поскольку $\alpha_O \neq \alpha_C$ (уровень α_O лежит ниже, так как кислород более электроотрицательный элемент, чем углерод), при образовании π-орбиталей карбонильной группы $>C{=}O$ происходит возмущение второго порядка (рис. 2.13).

При возмущении второго порядка связывающая орбиталь напоминает более низко расположенную базисную невозмущенную орбиталь (см. разд. 2.3.5). Это выражается в коэффициентах и распределении электронной плотности. В этилене коэффициенты на обоих атомах углерода одинаковы ($1/\sqrt{2}$, рис. 2.5), но в формальдегиде $C_C < C_O$, а $C_C^* > C_O^*$, причем $C_C/C_O = C_O^*/C_C^*$. Это эквивалентно утверждению, что пара электронов на связывающей орбитали π «смещена» к атому кислорода и на кислороде π-электронный заряд отрицательнее, а на углероде положительнее, чем в нейтральной молекуле этилена:

$$\underset{\text{этилен}}{H_2C{=}CH_2}, \qquad \underset{\text{формальдегид}}{H_2C^{\delta+}{=}O^{\delta-}}$$

С другой стороны, плотность антисвязывающей орбитали π^* больше на атоме углерода, чем на атоме кислорода.

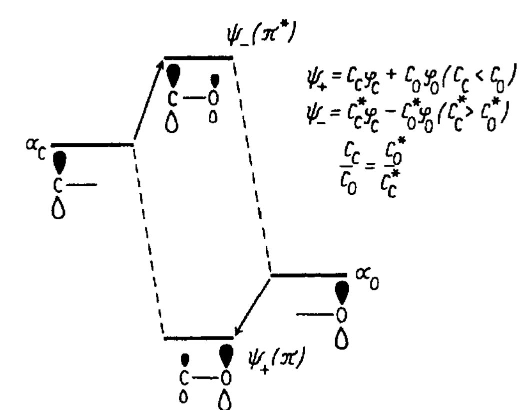


Рис. 2.13. Возмущение второго порядка при образовании π-связи карбонильной группы. Между ψ_{+} и ψ_{-} находятся несвязывающие орбитали неподеленных пар электронов атома кислорода

Необходимо иметь в виду, что орбиталь π не является высшей занятой МО карбонильной группы. У атома кислорода имеются две неподеленные пары электронов, которые занимают несвязывающие орбитали (почти вырожденные). Именно эти орбитали и будут ВЗМО. Локализация их на кислороде увеличивает общий отрицательный заряд на этом атоме. Реакции с электрофилами (например, с H^+) идут с участием как раз этих несвязывающих МО:

$$\rangle C{=}\ddot{O} + H^{\oplus} \rightleftharpoons \rangle C{=}^{\oplus}OH.$$

π-Система енолят-аниона (рис. 2.14) родственна аллильной π-системе (см. рис. 2.6). Связывающая π-орбиталь ψ_1 в основном принадлежит атому кислорода в полной аналогии с соответствующей орбиталью карбонильной группы (рис. 2.13); она расположена очень низко, поскольку оба возмущения, как со стороны орбитали π_{CC} этиленового фрагмента, так и со стороны орбитали π^*_{CC}, понижают уровень $O2p$. Орбиталь π_{CC} расположена ближе к $O2p$, чем орбиталь π^*_{CC}, и поэтому взаимодействует с $O2p$ сильнее, чем π^*_{CC}. Это можно выразить следующей схемой:

$$C_2{-}C_1{-}O \;+\; \left(C_2{-}C_1{-}O\right) \;+\; \left[C_2{-}C_1{-}O\right] \longrightarrow C_2{-}C_1{-}O \;\; \psi_1$$

Смысл схемы состоит в том, что орбиталь ψ_1 образуется из орбитали $O2p$ путем смешивания ее с орбиталями π_{CC} и π^*_{CC} в фазе (знак «плюс»). Орбиталь ψ_1 по форме и по энергии похожа в первую очередь на $O2p$, во вторую очередь — на π_{CC} и имеет лишь

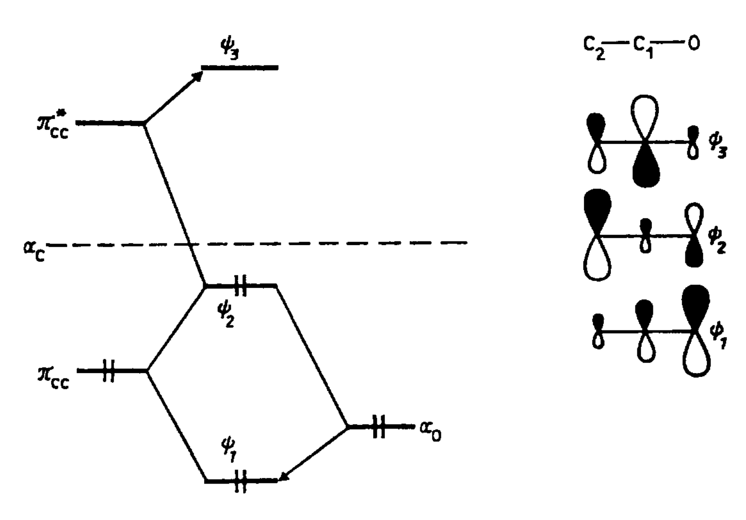


Рис. 2.14. π-орбитали енолят-аниона ацетальдегида

слабое сходство с π^*_{CC}. Действительно, π^*_{CC} имеет узел между C_1 и C_2, а ψ_1 такого узла не имеет. Влияние π^*_{CC} на форму орбитали ψ_1 угадывается лишь в том, что коэффициент при C_2 меньше, чем при C_1, так как π^*_{CC} подмешивается к π_{CC} в области атома C_2 в противофазе, а в области атома C_1 — в фазе соответствующих p-функций.

Орбитали ψ_2 и ψ_3 образуются следующим образом:

πcc главный вклад — O2p, π*cc меньшие вклады в ψ2 → ψ2

главный вклад в ψ3 + меньший вклад в ψ3 − очень небольшой вклад в ψ3 → ψ3

Орбиталь ψ_2 расположена ниже уровня α_C, но выше уровня α_O. Поэтому между C_1 и C_2 имеется связывание, а между C_1 и O — антисвязывание. Орбиталь ψ_2 нельзя рассматривать в полном смысле как несвязывающую (в отличие от ψ_2 аллила), так как коэффициент центрального атома C_1 не равен нулю, но тем не

менее коэффициент при C_1 очень мал (рис. 2.14) и поэтому реакции электрофилов по атому C_1 маловероятны. И действительно, все реакции амбидентных анионов с электрофильными агентами идут или по О или по C_2 (гл. 17). Важным обстоятельством является тот факт, что в орбиталь ψ_2 главный вклад вносит атом углерода C_2, а не атом кислорода. Если учесть, что орбитали неподеленных пар электронов атома кислорода лежат ниже ψ_2 (так как α_O ниже ψ_2; см. рис. 2.14), то можно прийти к заключению, что в реакциях с электрофилами, в которых важен орбитальный контроль, будет происходить атака по C_2, а в реакциях с зарядовым контролем — атака по О (см. разд. 2.3.7), поскольку на атоме кислорода отрицательный заряд больше, чем на атоме углерода, из-за того, что он имеет неподеленные пары и, кроме того, нижняя занятая орбиталь ψ_1 в основном принадлежит кислороду и лишь слабо делокализована по атомам углерода (см. рис. 2.14). Пустая орбиталь енолят-иона ψ_3 локализуется в основном на C_1, поэтому по C_1 могла бы идти атака нуклеофилами. Однако енолят-ионы не склонны реагировать с нуклеофилами из-за того, что сами имеют отрицательный заряд, т. е. сами являются сильными нуклеофилами.

Теперь обратим внимание на то, каковы коэффициенты, с которыми атомы О, C_1 и C_2 входят в данную орбиталь и в разные орбитали. При качественном рассмотрении будем называть эти коэффициенты «большой», «средний» и «небольшой» в соответствии с размерами *p*-АО на рис. 2.14. Можно составить следующую таблицу (табл. 2.7).

Таблица 2.7

Вклады атомов в МО енолят-иона ацетальдегида

Орбиталь	C_2	C_1	O
ψ_3	средний	большой	небольшой
ψ_2	большой	небольшой	средний
ψ_1	небольшой	средний	большой

Мы видим, что по всем орбиталям (в строках) и по всем атомам (в столбцах) коэффициенты меняются таким образом, что определения «большой», «средний» и «небольшой» встречаются по одному разу и нет ни одной орбитали и ни одного атома, для которых все коэффициенты (или даже два из трех) были бы большими, средними или небольшими. Это является следствием принципа квантования, согласно которому приемлемыми решениями уравнения Шредингера являются нормализованные орбитали

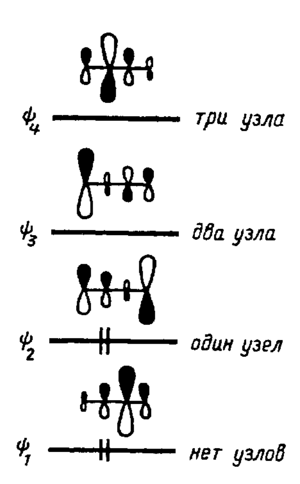


Рис. 2.15. π-Орбитали акролеина. В районе орбитали ψ_2 находятся несвязывающие орбитали неподеленных пар электронов атома кислорода. Одна из этих орбиталей по энергии такая же, как ψ_2, а другая лежит на 40 ккал/моль выше ψ_2. НСМО – это орбиталь ψ_3, но ВЗМО – это не орбиталь ψ_2, а выше лежащая орбиталь неподеленной пары

(разд. 1.3, гл. 1), и может служить руководящим принципом при составлении качественных картин молекулярных орбиталей.

Узловые свойства π-орбиталей енолят-аниона в принципе такие же, как и для аллильного аниона (ср. рис. 2.6 и 2.14): нижняя орбиталь не имеет узлов, вторая орбиталь имеет один узел, а третья – два узла. Однако узлы в енолят-ионе расположены несимметрично; например, узловая плоскость орбитали ψ_2 не проходит через центральный атом, а находится где-то между атомами C_1 и O. Тем не менее сохраняется топологическое подобие орбиталей аллила и енолята и этого, как мы увидим далее (гл. 17), бывает вполне достаточно, чтобы утверждать, что аллильный и енолятный анионы должны проявлять качественно-сходные химические свойства.

Акролеин (бутеналь) $CH_2{=}CH{-}CH{=}O$ представляет собой четырехатомную π-систему с гетероатомом. Молекулярные π-орбитали этого альдегида показаны на рис. 2.15.

На примере акролеина можно показать, что качественную картину распределения коэффициентов при разных атомах в разных орбиталях можно дать, не прибегая к расчетам, а пользуясь лишь простой логикой. Прежде всего следует найти чисто углеродный аналог акролеина; это бутадиен, орбитали которого приведены на рис. 2.8. π-Система акролеина по узловым свойствам должна быть подобна π-системе бутадиена, поэтому орбитали акролеина строим так, чтобы нижняя орбиталь не имела узлов и была «симметричной» относительно центральной плоскости. Симметрию при этом нужно понимать не в абсолютном смысле. Строго говоря, орбиталь ψ_1 акролеина несимметрична (в отличие от бутадиена), поскольку

атомные коэффициенты распределены несимметрично; о симметрии можно говорить только в топологическом смысле. Орбиталь ψ_2 должна быть «антисимметрична» и иметь один узел в центре молекулы, орбиталь ψ_3 «симметрична» и имеет два узла и, наконец, орбиталь ψ_4 «антисимметрична» и имеет три узла (между каждой парой соседних АО, как и бутадиен).

Теперь обсудим, каковы должны быть коэффициенты, т. е. относительные размеры атомных орбиталей на рис. 2.15. Начнем с орбитали ψ_2. Она имеет узел между C(1) и C(2), т. е. между этиленовым фрагментом и карбонильным фрагментом нет связывания. Следовательно, приближенно эту орбиталь можно представить как изолированную связывающую π-орбиталь этилена (см. рис. 2.5) и изолированную связывающую π-орбиталь карбонильной группы (см. рис. 2.13). Этиленовая π-орбиталь имеет равные вклады от обоих атомов, а π-орбиталь карбонила — значительно больший вклад от кислорода, чем от углерода. Таким образом, можно полагать, что в орбиталь ψ_2 акролеина атомы C(3) и C(2) будут вносить «средний» вклад, атом C(1) — «небольшой», атом O — «большой» (рис. 2.15). Вообще говоря, трех определений («большой», «средний» и «небольшой») для четырехатомной системы недостаточно: нужно четыре градации, так как вклад от каждого из четырех атомов может быть разным, однако для простоты мы будем использовать лишь эти три термина. Орбиталь ψ_4 можно рассматривать как антисвязывающую комбинацию разрыхляющей π^*-орбитали аллильного фрагмента и p-орбитали атома кислорода, поэтому она должна быть похожа, с одной стороны, на изолированную π^*-орбиталь аллила (см. рис. 2.6). С другой стороны, эта орбиталь будет похожа и на орбиталь ψ_2 формальдегида (рис. 2.13). π^*-Орбиталь аллила имеет больший вклад от C(2), а π^*-орбиталь C=O имеет больший вклад от C, чем от O. Поэтому в акролеине коэффициенты на C(3) и C(1) можно взять «средними», коэффициент на C(2) — «большим», а на O — «небольшим». Орбиталь ψ_1 связывает все четыре атома и является связывающей комбинацией π-C=C и π-C=O. В бутадиене аналогичная орбиталь имеет увеличенный вклад от средних атомов (см. рис. 2.8). Поэтому коэффициент при атоме C(1) будет больше, чем в связывающей орбитали изолированной карбонильной группы. Из-за этого немного уменьшится коэффициент при O. Коэффициент при C(2) также следует увеличить за счет уменьшения вклада атома C(3). Возникает вопрос: где больше коэффициент — на C(1) или C(2)? Можно полагать, что на C(1), поскольку π-систему акролеина можно представить и как результат взаимного возмущения π-системы енолят-аниона и

одиночной 2*p*-АО углерода, и ψ_1-орбиталь енолятной системы имеет вклад от центрального углерода больше, чем от крайнего (рис. 2.14).

Таким образом, получим картину, представленную на рис. 2.15. Вклады в ψ_1 будут: для С(3) — «небольшой», для С (2) «средний», для С(1) «большой» и для О «средний».

Аналогично, для ψ_3, являющейся связывающей комбинацией двух разрыхляющих орбиталей, π^*-С=С и π^*-С=О, учитывая вид орбитали бутадиена (рис 2.8), где вклады от внутренних томов меньше, чем от внешних, получаем следующее распределение вкладов: от С(3) — «большой», от С (2) — «небольшой», от С(1) и О — «средний» (рис. 2.15).

Чтобы проверить правильность такой качественной оценки коэффициентов, составляем таблицу, аналогичную табл. 2.7 (табл. 2.8).

Таблица 2.8

Вклады атомов в МО акролеина

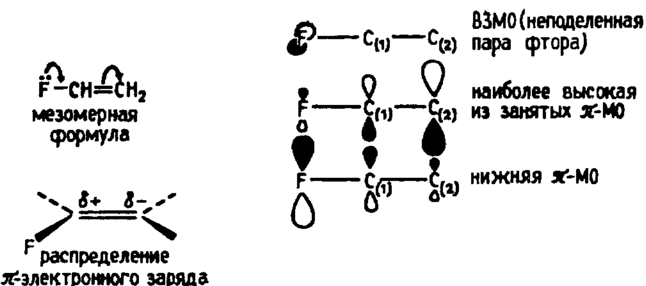
Орбиталь	C_3	C_2	C_1	O
ψ_4	средний	большой	средний	небольшой
ψ_3	большой	небольшой	средний	средний
ψ_2	средний	средний	небольшой	большой
ψ_1	небольшой	средний	большой	средний

Из нее видно, что по каждой орбитали для разных атомов и по каждому атому для разных орбиталей два коэффициента имеют «среднюю» величину, один коэффициент «небольшой» и один «большой». Это приводит к заключению, что орбитали получились нормализованными, удовлетворяющими принципу квантования энергии, и составленная орбитальная картина, по-видимому, на качественном уровне верна.

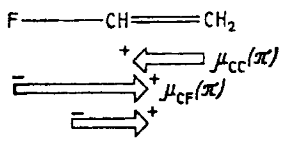
2.4.5. ФТОРЭТИЛЕН

Молекула фторэтилена $FCH{=}CH_2$ имеет π-систему, аналогичную π-системе енолят-аниона ацетальдегида. Поэтому небольшой положительный мезомерный эффект атома фтора ($\sigma^+ = -0{,}07$) будет до некоторой степени увеличивать π-электронную плотность на атоме С(2). В общем, как и в других подобных аллильной системе молекулах, π-электронная плотность концентрируется в основном на атоме фтора и β-углеродном атоме аллильной группы, однако

наивысшая π-электронная плотность остается все-таки у атома фтора:



Поскольку π-электронный заряд наиболее велик на атоме F и у атома C(2) больше, чем у атома C(1), π-составляющая дипольного момента молекулы фторэтилена[1], если ее рассматривать как векторную сумму π-составляющих диполей связей C–C и C–F, будет направлена от фтора к атомам углерода (т. е. фтор является отрицательным концом диполя):



суммарная π-составляющая ($\mu_{FCH=CH_2}{}^{\pi}$)

Отсюда следует, что направление изогнутых стрелок в мезомерной формуле фторэтилена или каких-либо других молекул нельзя отождествлять с направлением π-составляющей дипольного момента молекулы. Стрелки дают представление лишь о распределении электронной плотности на высшей из занятых π-МО фторэтилена. Их использование помогает объяснить ориентацию электрофильного присоединения к фторэтилену и другим алкенам (см. гл. 5). Но суммарное распределение электронов в молекуле и, следовательно, π-составляющая дипольного момента определяются не только π-ВЗМО, но и другими занятыми π-орбиталями.

2.5. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ σ-ОРБИТАЛИ

2.5.1. ГРАФИЧЕСКОЕ ПОСТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ σ-ОРБИТАЛЕЙ

Из предыдущего раздела можно заключить, что приближенное графическое изображение молекулярных π-орбиталей любой про-

[1] Постоянный дипольный момент принято рассматривать как сумму σ- и π-составляющих. σ-Составляющая характеризует постоянную поляризацию σ-остова молекулы, а π-составляющая — постоянную поляризацию π-электронного облака.

тяженности особого труда не представляет. Несколько сложнее построить эскизы молекулярных σ-орбиталей, распространяющихся на всю систему π-связей. Как и для π-орбиталей, метод построения σ-МО основан на теории возмущений молекулярных орбиталей. В качестве первого примера рассмотрим простую двухатомную молекулу HF (см. разд. 1.9, гл. 1).

2.5.1.а. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ HF

Молекула HF образуется путем взаимного возмущения орбиталей H1*s* и валентных орбиталей (2*s*, 2*p*) атома фтора подходящей для взаимодействия с H1*s* симметрии. Для образования связи H—F могут быть использованы только 2*s* и $2p_x$-орбитали атома фтора, так как перекрывание $2p_y$ и $2p_z$-орбиталей атома фтора с 1*s*-орбиталью атома водорода равно нулю (см. гл. 1, разд. 1.7).

H1s F2s H1s $F2p_x$
орбитали, участвующие в образовании σ-связи
z x y
нулевое перекрывание

Таким образом, в образовании одной связи H—F должны участвовать три орбитали: H1*s*, F2*s* и $F2p_x$.

Из трех невозмущенных орбиталей (АО) должны образоваться три возмущенные орбитали (МО), но связи H—F соответствуют лишь две МО: связывающая σ и антисвязывающая σ^*. Следовательно, *третья МО должна носить несвязывающий характер.* Получается ситуация, аналогичная рассмотренной выше (разд. 2.4.1) при образовании несвязывающей π-МО аллильной π-системы.

Диаграмма молекулярных орбиталей HF приведена на рис. 2.16. Поскольку фтор значительно более электроотрицателен по сравнению с водородом, его валентные АО на диаграмме расположены ниже 1*s*-орбитали водорода. Самая нижняя связывающая МО ψ_1 по энергии ближе всего к F2*s*-орбитали, поэтому и по форме ψ_1 должна быть похожей на F2*s*. Она образуется возмущением 2*s*-орбитали фтора под влиянием 1*s*-орбитали водорода, возмущенной $2p_x$-орбиталью фтора:

F2s + (H1s) + [$F2p_x$] ⟶ H—F σ_{HF}

Поскольку ψ_1 самая нижняя МО молекулы HF, взаимодействие трех орбиталей происходит в фазе, что отражено знаками «плюс» на приведенной схеме.

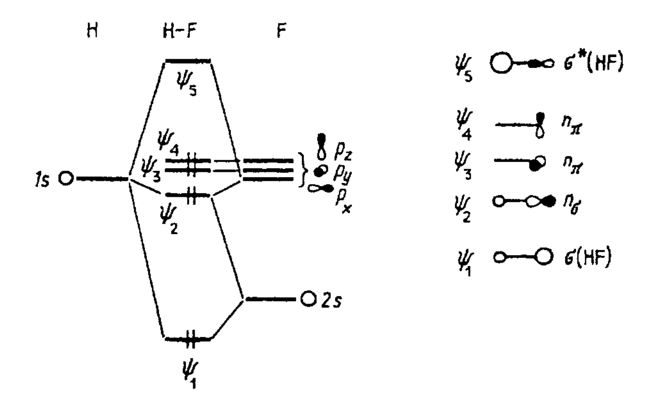


Рис. 2.16. Молекулярные орбитали HF

Перекрывание между двумя *s*-орбиталями должно превышать перекрывание между *s*- и *p*-орбиталями (см. гл. 1, разд. 1.7). Это означает, что главный вклад в энергию ψ_1 вносит взаимодействие F2*s*–H1*s*. В первом приближении можно даже пренебречь возмущением со стороны орбитали F2p_x (поэтому на схеме эта орбиталь заключена в квадратные скобки) и считать, что ψ_1 образуется только из F2*s* и H1*s*. Поскольку ψ_1 ближе к F2*s*, чем к H1*s*, коэффициент, с которым в нее входит F2*s*, должен превышать коэффициент H1*s* (поэтому на схеме H1*s* заключена в круглые скобки). Таким образом, орбиталь ψ_1 должна выглядеть примерно так, как показано ниже, что полностью соответствует ее «яйцевидной» форме, полученной с помощью ЭВМ (см. рис. 1.17):

F2s + (H1s) ⟶ ψ_1

Рассуждая аналогично, можно заключить, что разрыхляющая орбиталь ψ_5 в основном принадлежит водороду:

H1s − (F2p_x) + [F2s] ⟶ H—F σ*(HF) ψ_5

Пренебрегая последним членом, получим:

⟶ ψ_5

Молекула HF имеет три несвязывающие МО (рис. 2.16). Две из них — это невозмущенные $2p_y$ и $2p_z$-орбитали, которые соответствуют «неподеленным электронным парам». Третья орбиталь ψ_2 — это

орбиталь атома фтора, возмущенная $1s$-орбиталью атома водорода с небольшим участием $2s$-орбитали атома фтора:

Главное возмущение орбитали $F2p_x$ обусловлено близко расположенной по энергии орбиталью $H1s$, поэтому ψ_2 можно изобразить в следующей форме:

Очевидно, что ψ_2 можно отождествить с третьей неподеленной парой фтора, но эта пара в определенной степени связывает атомы H и F (ср. рис. 1.17, гл. 1) и поэтому орбиталь ψ_2 имеет индекс σ (n_σ). Таким образом, молекула HF имеет две n_π-орбитали и одну n_σ-орбиталь. Орбитали n_π чисто несвязывающие, но орбиталь n_σ немного участвует в связывании, так как в области между ядрами H и F волновые функции перекрываются в фазе. Поэтому энергия n_σ немного ниже энергии n_π (ср. рис. 1.17).

В общем, для любой двухатомной молекулы типа HX (HCl, HLi, HO, HC, HN, HB и т. д.), в которой X — элемент второго и более низких периодов, характер соответствующих орбиталей остается одним и тем же независимо от X. Например, метин CH («половинка ацетилена»), который может служить лигандом в некоторых комплексах переходных металлов (см. гл. 27), так же, как HF, имеет пару вырожденных орбиталей типа n_π и три делокализованные σ-орбитали следующего вида:

Благодаря смешиванию орбиталей $C2s$ и $C2p_x$ фрагменты молекулярных орбиталей у атома углерода получаются асимметричными, по форме напоминающими sp-гибрид (гл. 1, разд. 1.8). Орбиталь n_σ расположена в основном на атоме углерода и бóльшая ее доля направлена в противоположную сторону от атома углерода. Это хорошо соответствует несвязывающему характеру орбитали n_σ.

Мы рассмотрели канонические делокализованные орбитали молекул HX, а теперь обратимся к альтернативной картине гибридизованных орбиталей, т. е. орбиталей отдельных связей. В качестве примера возьмем молекулу CH (рис. 2.17).

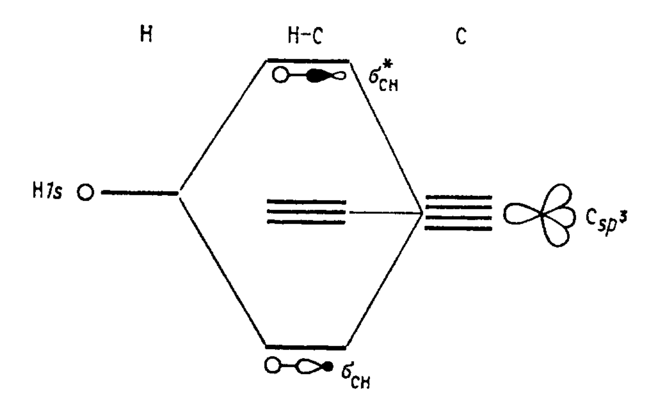
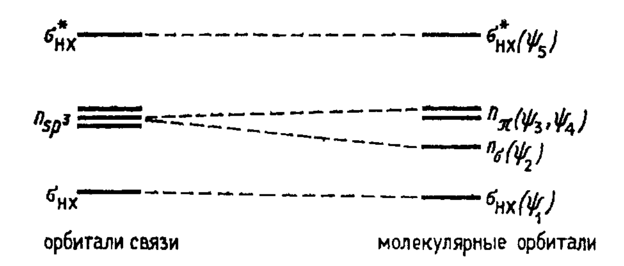


Рис. 2.17. Диаграмма взаимодействия орбиталей для CH в приближении орбиталей отдельных связей

Орбитали связи CH получаются путем комбинации sp^3-гибридных орбиталей атома углерода с s-орбиталью атома водорода. Одна из четырех sp^3-гибридных АО взаимодействует с H1s, образуя орбитали σ_{CH} и σ^*_{CH}, а три оставшиеся гибридные орбитали становятся несвязывающими орбиталями и располагаются на углероде. Отметим, что орбитали связи CH по характеру соответствуют молекулярным орбиталям ψ_1 и ψ_5. Орбитали связей и молекулярные орбитали молекул HX коррелируют между собой следующим образом:



По сравнению с несвязывающими орбиталями sp^3 молекулярная орбиталь n_σ имеет более низкую энергию (так как электроны, занимающие ее, участвуют в связывании H с X), но зато орбитали p_y и p_z получают более высокую энергию, чем sp^3-гибриды. Молекулярно-орбитальные и связь-орбитальные модели молекул энергетически эквивалентны. Для молекулы HF также возможны два эквивалентных описания: через орбитали связи H–F и несвя-

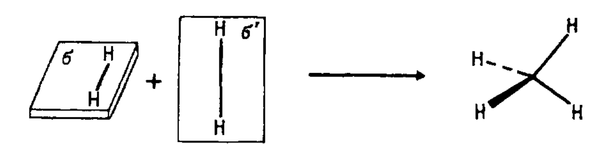
зывающие sp^3-гибридные «неподеленные пары» и через делокализованные молекулярные орбитали:



2.5.1.6. ГРУППОВЫЕ ОРБИТАЛИ

При построении молекулярных (т. е. делокализованных) σ-орбиталей многоатомных молекул используются орбитали фрагментов молекул. Например, из орбиталей двух фрагментов CH_3 можно построить орбитали этана CH_3CH_3, из орбиталей фрагментов CH_3 и OH — орбитали метанола (CH_3OH) и т. д. Орбитали фрагментов строятся на основе теории групп из так называемых *групповых орбиталей* ансамблей не связанных между собой атомов.

Представим себе гипотетическую тетраэдрическую молекулу H_4. Мысленно можно предположить, что такая молекула могла бы образоваться при сближении (например, при очень высоком давлении) двух молекул H_2, ориентированных во взаимно перпендикулярных плоскостях σ и σ' следующим образом:



В тетраэдрической молекуле H_4 каждый атом водорода связан равноценными связями с тремя другими такими же атомами, поэтому можно считать, что «связи», образованные 1*s*-орбиталями, направлены к центру тетраэдра, т. е.



Каковы будут молекулярные орбитали гипотетической молекулы H_4? В данном случае построить орбитали относительно просто, так как при образовании химических связей используется лишь 1*s*-АО атомов водорода, имеющие сферическую симметрию. Комбинируя на основании правил метода ВМО (разд. 2.3.4 и 2.3.5) две связывающие σ-МО двух молекул H_2, которые имеют одинаковую симметрию (обе симметричны как относительно горизонтальной

плоскости σ, так и относительно вертикальной плоскости σ'), получаем для молекулы H_4 орбитали φ_1 и φ_2:

$$\varphi_1 = \sigma + \sigma'$$

$$\varphi_2 = \sigma - \sigma' (\equiv \sigma' - \sigma)$$

Орбиталь φ_1 имеет более низкую энергию, чем орбиталь φ, поскольку в φ_1 все взаимодействия между четырьмя s-орбиталями являются связывающими и эта орбиталь не имеет узлов, а в φ_2 два взаимодействия связывающие и два взаимодействия антисвязывающие и эта орбиталь имеет узловую плоскость, проходящую через центр тетраэдра.

В отличие от связывающих σ-орбиталей, антисвязывающие σ^*-орбитали двух молекул водорода не могут взаимно возмущать друг друга, так как они имеют разную симметрию. Орбиталь σ^* симметрична относительно операции отражения в горизонтальной зеркальной плоскости σ, но антисимметрична относительно вертикальной плоскости σ'. Орбиталь $\sigma^{*\prime}$, наоборот, антисимметрична относительно σ, но симметрична относительно σ', поэтому энергия перекрывания этих орбиталей равна нулю, что означает отсутствие энергетического возмущения. Таким образом, молекула H_4 должна иметь еще две орбитали — φ_3 и φ_4 — следующей симметрии:

$$\varphi_3 = \sigma^* \qquad \varphi_4 = \sigma^{*\prime}$$

Орбиталь φ_3 имеет вертикальную узловую плоскость σ', проходящую через центр тетраэдра и атомы H'_1 и H'_2, а орбиталь φ_4 — горизонтальную узловую плоскость, проходящую через центр тетраэдра и атомы H_1 и H_2. Полная картина возмущений показана на рис. 2.18.

Орбитали φ_2, φ_3 и φ_4 являются трижды вырожденными (имеют одинаковую энергию), поскольку все они имеют одно и то же количество узлов (по одному). Чтобы пояснить этот, может быть, не сразу очевидный вывод, скомбинируем орбитали σ^* и $\sigma^{*\prime}$ в фазе и

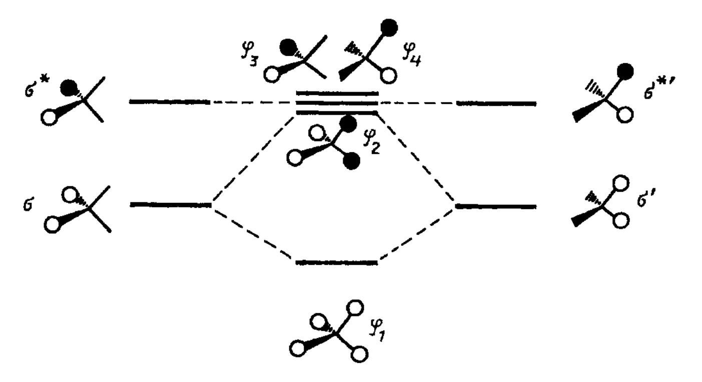


Рис. 2.18. Диаграмма орбиталей для тетраэдрической молекулы H_4

противофазе. Тогда получим две орбитали, полностью, идентичные как друг другу, так и орбитали φ_2:

$\pm$

Из диаграммы, приведенной на рис. 2.18, следует, что в гипотетической четырехэлектронной молекуле H_4 два электрона должны находиться на уровне φ_1, а два других — на вырожденных уровнях φ_2, φ_3 и φ_4. Такая молекула по правилу Хунда должна представлять собой бирадикал, т. е. являться очень реакционноспособной частицей.

Теперь мысленно будем увеличивать расстояния между всеми атомами водорода в гипотетической молекуле H_4, т. е. удлинять ребра тетраэдра. Перекрывание между $1s$-орбиталями при такой операции будет уменьшаться и, наконец, при некотором межъядерном расстоянии им вообще можно будет пренебречь. Тогда получится ансамбль из четырех атомов водорода, расположенных в вершинах большого тетраэдра. В этом ансамбле атомы водорода почти не связаны между собой, поэтому уровень φ_1, существующий в молекуле H_4, должен повыситься, а уровни φ_2, φ_3 и φ_4 должны понизиться. В результате ансамбль H_4 будет иметь четыре вырожденных уровня, энергия которых соответствует $1s$-орбитали одиночного атома водорода. Если в ансамбле H_4 сохранить симметрию молекулярных орбиталей молекулы H_4, то

получим четыре вырожденные «орбитали» ансамбля с энергией 1*s*-уровня, отличающиеся между собой только симметрией:

1s

групповые орбитали тетраэдрического ансамбля из четырех атомов водорода

Орбитали ансамбля почти не связанных между собой атомов, имеющих определенное расположение в пространстве, называются *групповыми орбиталями.* Термин «групповая орбиталь» связан с точечной группой симметрии данного ансамбля. Если рассматривается тетраэдрическое расположение атомов водорода в пространстве, то элементы симметрии групповых орбиталей являются элементами симметрии тетраэдра.

2.5.1.в. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ МЕТАНА

Если в центр тетраэдрического ансамбля из четырех атомов водорода поместить атом углерода, то образуется молекула метана. На рис. 2.19 приведена диаграмма взаимодействия атомных орбиталей углерода с групповыми орбиталями ансамбля H_4. При построении этой диаграммы используется правило, согласно которому взаимодействовать могут только орбитали одинаковой симметрии.

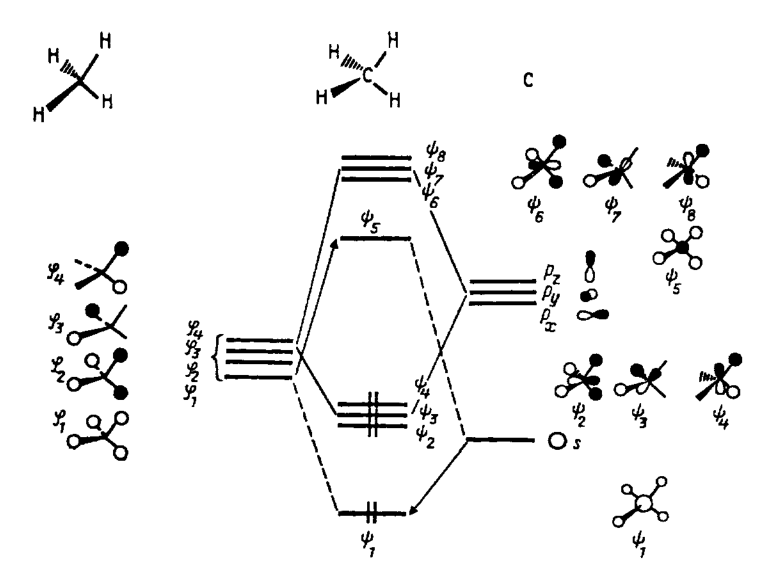


Рис. 2.19. Диаграмма орбитального взаимодействия для молекулы метана

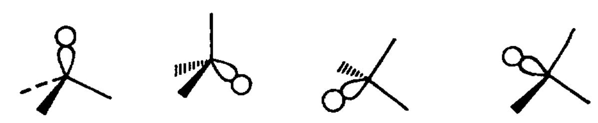
Например, орбиталь $2s$ атома углерода (без узлов) может комбинироваться лишь с групповой орбиталью φ_1 (тоже без узлов), так как ее комбинация с любой другой из групповых орбиталей приводит к ситуации, когда интеграл перекрывания равен нулю, поскольку все другие орбитали H_4 имеют узловые плоскости, и вследствие этого связывание по одну сторону узла компенсируется антисвязыванием по другую сторону узла, например:

На рис. 2.19 справа приведены графические изображения восьми орбиталей метана, полученные путем такого подбора по симметрии пар взаимодействующих орбиталей. В соответствии с узловыми свойствами орбиталей метан должен иметь одну сильно связывающую орбиталь σ-типа (ψ_1), три вырожденные, менее сильно связывающие орбитали π-симметрии (ψ_2, ψ_3 и ψ_4), а также слабо разрыхляющую пустую σ^*-орбиталь (ψ_5) и три вырожденные, сильно разрыхляющие пустые π^*-орбитали (ψ_6, ψ_7 и ψ_8). Эта картина согласуется с контурными изображениями, приведенными на рис. 1.15 (гл. 1).

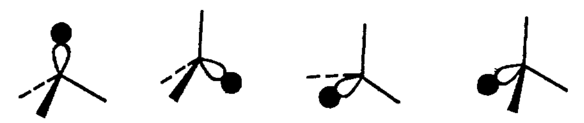
Рис. 2.19 дает представление о симметрии и узловых свойствах *молекулярных* (делокализованных по всей молекуле) орбиталей метана. Если же исходить из представлений об *орбиталях отдельных связей*, то нужно взять sp^3-гибридные орбитали атома углерода (разд. 1.8, гл. 1) и скомбинировать их в фазе и противофазе с $1s$-орбиталями атомов водорода. Тогда получим четыре вырожденные связывающие орбитали четырех связей C—H (σ_{CH}) и четыре вырожденные антисвязывающие орбитали (σ^*_{CH}):

В локализованной sp^3-модели орбитали метана выглядят следующим образом.

Четыре связывающие орбитали равной энергии:

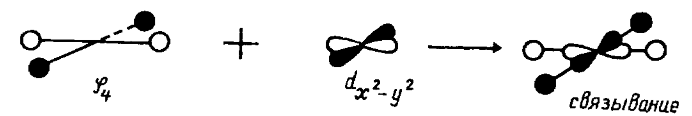


Четыре антисвязывающие орбитали равной энергии:



Из этой модели следует, что метан должен иметь один потенциал ионизации, хотя на самом деле их два (см. гл. 1, разд. 1.9). Последнее хорошо согласуется с делокализованной канонической моделью (см. рис. 2.19). Чтобы гибридизованную модель привести в соответствие с этими данными, поступают следующим образом: четыре sp^3-гибридные орбитали атома углерода симметризуют в соответствии с требованиями точечной группы симметрии тетраэдра T_d. В результате получают четыре симметризованные орбитали центрального атома углерода, которые комбинируют с четырьмя групповыми орбиталями тетраэдрического ансамбля H_4 (рис. 2.20).

Как отмечалось выше, плоский метан нестабилен потому, что групповая орбиталь ψ_4 не участвует в связывании. Если бы эта орбиталь сильно возмущалась, то ее нижний возмущенный уровень мог бы уйти ниже уровня орбитали p_z и тогда в связывании четырех атомов углерода участвовало бы уже не 6, а 8 электронов. Это возможно в аналогах метана AH_4, в которых центральный атом A имеет доступные (т. е. относительно низко лежащие) d-орбитали, так как симметрия d-орбиталей (два угловых узла) как раз подходит к симметрии орбитали φ_4:



Действительно, неэмпирический расчет показывает, что в ряду CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4, TiH_4 энергия плоских форм молекул постепенно и значительно понижается, поскольку d-орбитали становятся все более и более доступными (по энергии) для эффективного взаимодействия с φ_4. В молекуле TiH_4 пустые d-орбитали титана

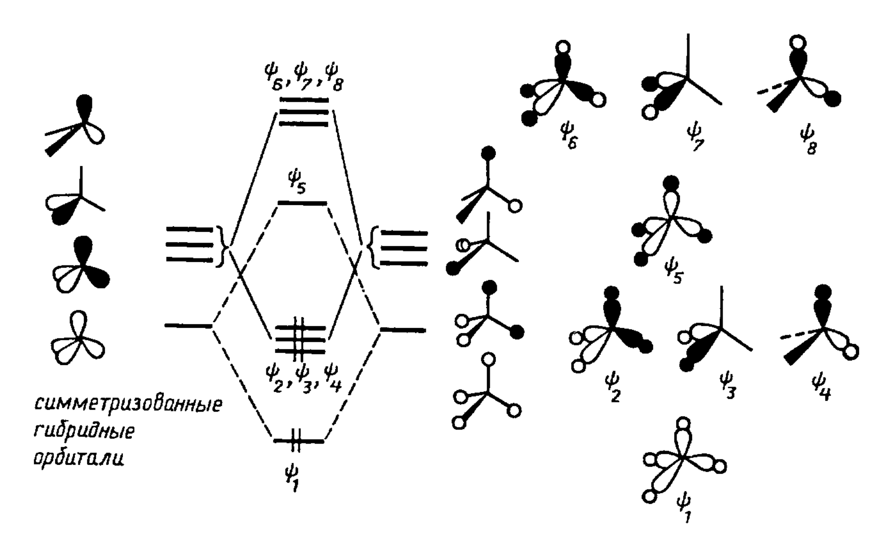


Рис. 2.20. Делокализованные гибридные орбитали молекулы метана

очень эффективно связывают атомы водорода и рассчитанные энергии плоской квадратной и тетраэдрической форм мало отличаются между собой.

Вторым важным фактором является увеличение размеров центрального атома. Чем больше атомный радиус, тем дальше отстоят друг от друга атомы водорода, т. е. тем больше размеры групповой орбитали H_4. Это понижает энергию орбитали φ_4, так как в ней все взаимодействия между соседними атомами водорода антисвязывающие. Эффект заметен в случае плоского силана SiH_4, в котором пустые *d*-орбитали кремния еще лежат достаточно высоко и в связывании практически не участвуют.

Орбиталь ψ_1 (рис. 2.20) имеет более низкую энергию, чем вырожденные орбитали ψ_2, ψ_3 и ψ_4, поскольку у нее нет узлов, и следовательно, с нее труднее удалить электрон.

2.5.2. ОРБИТАЛИ ФРАГМЕНТОВ МОЛЕКУЛ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Для построения молекулярных орбиталей этана, этилена, ацетилена и других более крупных молекул проще всего воспользоваться методом «небольших строительных блоков». В самом деле, этан является соединением двух фрагментов CH_3, этилен состоит из двух фрагментов CH_2, а ацетилен — из двух фрагментов CH. Пи-

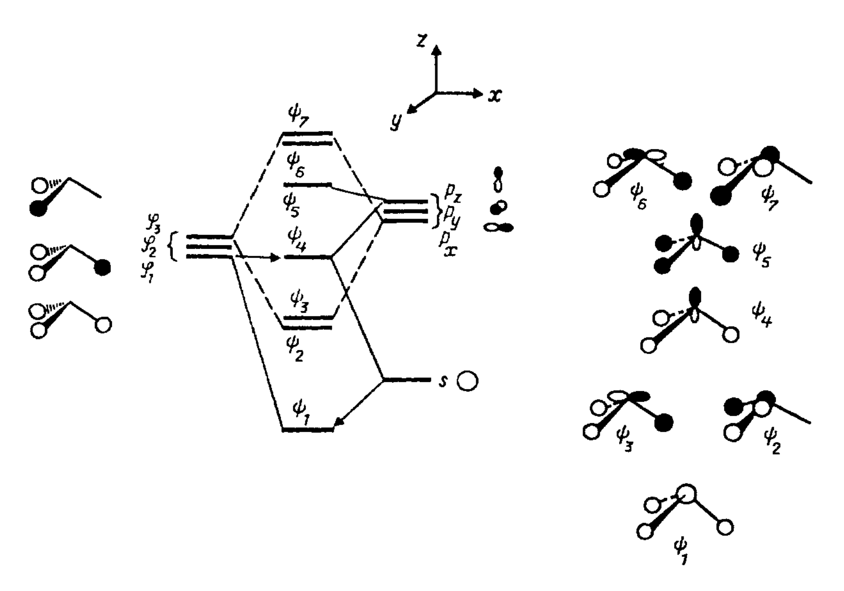


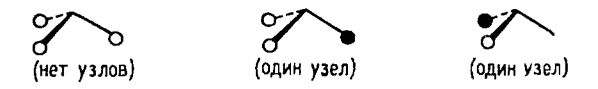
Рис. 2.21. Диаграмма орбитального взаимодействия для пирамидального фрагмента CH_3

рамидальный ансамбль H_3 получается путем удаления одного из атомов водорода из вершины тетраэдрического ансамбля H_4:

H H H H —H H H H

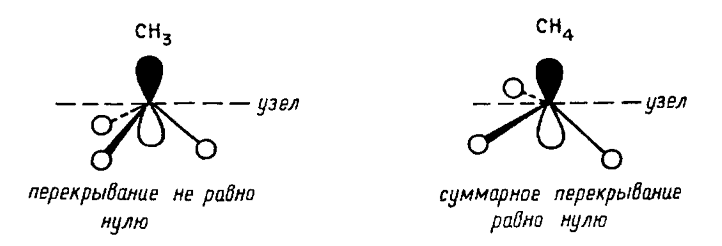
тетраэдрический ансамбль H_4 пирамидальный ансамбль H_3

Групповые орбитали H_3, учитывающие элементы симметрии треугольной пирамиды (C_{3v}), имеют такой вид:



Из этих групповых орбиталей, а также из 2*s*- и 2*p*-орбиталей атома углерода, помещенного в незанятую вершину треугольной пирамиды H_3, можно построить молекулярные орбитали пирамидального фрагмента CH_3 (рис. 2.21). При построении графических изображений молекулярных орбиталей особое внимание следует уделить форме орбиталей ψ_1, ψ_4 и ψ_5.

В рассматриваемом случае групповая орбиталь ψ_1 испытывает возмущение не только со стороны C2s-орбитали, но и со стороны p_z-орбитали атома углерода. Это связано с тем, что вся плотность орбитали ψ_1 при образовании пирамидального фрагмента CH_3 находится по одну сторону узловой плоскости p_z-орбитали, взаимодействие происходит лишь с одной долей этой орбитали и суммарное перекрывание между φ_1 и p_z не равно нулю. В отличие от этого при образовании молекулы метана из H_4 и C аналогичное взаимодействие между φ_1 и p_z будет нулевым:



перекрывание не равно нулю

суммарное перекрывание равно нулю

При возмущении второго порядка уровней φ_1 и s (рис. 2.21) энергия орбитали φ_1 повышается. С другой стороны, при взаимодействии $\varphi_1 - p_z$ энергия орбитали φ_1 понижается. Следовательно, новая орбиталь ψ_4, которая возникает путем взаимного возмущения орбиталей φ_1, s и p_z, будет иметь среднюю, не очень высокую, но и не очень низкую энергию. Эту орбиталь можно считать несвязывающим уровнем фрагмента CH_3 (на самом деле она слабо связывающая, так как перекрывается с 1s-орбиталями атомов водорода в фазе). Ее форма обусловлена комбинацией орбиталей φ_1, s и p_z и определяется на основе следующей схемы:

Уже сама форма орбитали свидетельствует о ее несвязывающем характере. Действительно, связывание между C и H ниже горизонтальной узловой плоскости осуществляется меньшей из двух долей гибридной орбитали углерода, а основная часть орбитали расположена за пределами связей C—H.

Низшая связывающая орбиталь фрагмента CH_3 образуется из s-орбитали атомами углерода, которая возмущается групповой ор-

биталью φ_1 и в меньшей степени (из-за большей разницы в энергии) орбиталью p_z:

$C2s$ + (φ_1) + [$C2p_z$] ⟶ ψ_1

Вследствие этого орбиталь ψ_1 имеет характер орбиталей s, φ_1 и p_z. Если, как мы делали раньше, пренебречь влиянием малого возмущения со стороны p_z-орбитали, то у орбитали ψ_1 останется лишь характер s- и φ_1-орбиталей:

$C2s$ + (φ_1) ⟶ ψ_1

Орбиталь ψ_5 образуется следующим образом:

$C2p_z$ − (φ_1) + [$C2s$] ⟶ ψ_5

Пренебрегая членом в квадратных скобках, получим более простую картину:

$C2p_z$ − (φ_1) ⟶ ψ_5

В дальнейшем мы часто будем использовать самые простые эскизы орбиталей типа ψ_1 и ψ_5, пренебрегая слабым возмущением со стороны орбиталей, взятых в квадратные скобки.

При образовании орбитали ψ_5 взаимодействие с групповой орбиталью H_3 происходит в противофазе. Поэтому орбиталь ψ_5 можно рассматривать как типичную антисвязывающую орбиталь с высокой энергией.

Вырожденные пары связывающих (ψ_2 и ψ_3) и разрыхляющих (ψ_6 и ψ_7) орбиталей образуются путем парных взаимодействий между орбиталями H_3 и C, имеющими подходящую друг другу симметрию. Связывающая и несвязывающая комбинации p_x и φ_2 дают соответственно ψ_2 и ψ_6, а при комбинации p_y и φ_3 образуются ψ_3 и ψ_7.

2.5.2.а. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ ЭТАНА

Молекулярные орбитали этана C_2H_6 можно легко построить из МО двух фрагментов CH_3. Для этого составляются связывающие и антисвязывающие комбинации одинаковых орбиталей обоих фрагментов. На рис. 2.22 показана такая процедура для четырех нижних орбиталей фрагмента CH_3, из которых получаются восемь нижних орбиталей этана (всего у этана 14 молекулярных орбиталей). Поскольку этан имеет 14 валентных электронов, семь из построенных орбиталей будут заняты, а восьмая орбиталь (χ_8) будет пустой, т. е. будет представлять собой НСМО. Из рисунка видно, что НСМО этана образуется путем антисвязывающей комбинации орбиталей ψ_4 фрагментов CH_3 и имеет характер разрыхляющей орбитали σ-связи С–С (σ^*_{CC}). ВЗМО молекулы этана представ-

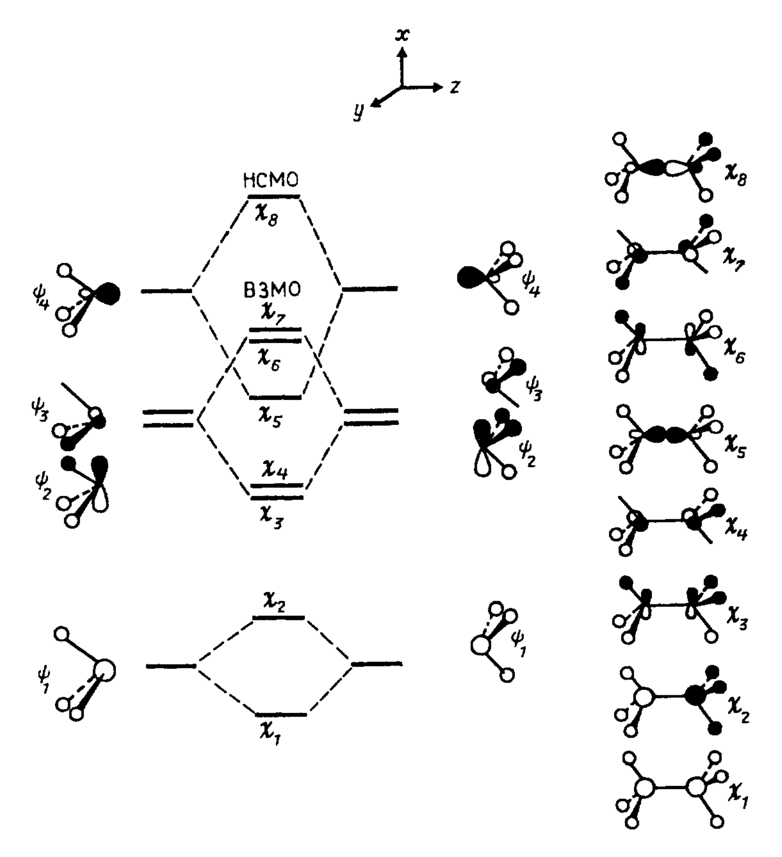


Рис. 2.22. Образование МО заторможенной конформации этана из двух пирамидальных фрагментов CH_3

лены двумя вырожденными орбиталями χ_6 и χ_7, которые образуются путем антисвязывающих комбинаций $(\psi_2-\psi_2)$ и $(\psi_3-\psi_3)$. Пара вырожденных ВЗМО этана имеет характер разрыхляющих орбиталей С—С-связей π-симметрии. Отметим, что расщепление несвязывающих орбиталей ψ_4 больше, чем расщепление орбиталей ψ_2 и ψ_3. Это обусловлено бóльшим перекрыванием орбиталей ψ_4, которые гибридизованы навстречу друг другу. Поэтому высшая занятая МО образована не орбиталью χ_5, а орбиталями χ_6 и χ_7. Нижние связывающие орбитали χ_1 и χ_2 имеют наибольшую плотность в районе связей С—Н. Связывание между атомами углерода осуществляется главным образом орбиталями χ_3, χ_4 и χ_5, которые лежат выше, чем χ_1 и χ_2. Отсюда следует вывод, что в этане связи С—Н прочнее связей С—С. Это подтверждается термохимическими данными. Действительно, в этане энергия разрыва связи С—Н (98 ккал/моль) на 16 ккал/моль больше энергии связи С—С (82 ккал/моль).

2.5.2.6. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ ЭТИЛЕНА

Орбитали молекулы этилена можно построить из двух фрагментов CH_2, имеющих ангулярную форму. Орбитали этих фрагментов в свою очередь строятся из орбиталей атома углерода и групповых орбиталей ансамбля H_2, полученного путем удаления двух атомов водорода из тетраэдрического ансамбля H_4:

–2H

ангулярный ансамбль H_2

Этот ансамбль имеет всего две орбитали: симметричную φ_1 и антисимметричную φ_2:



Диаграмма орбитального взаимодействия для ангулярного фрагмента CH_2 приведена на рис. 2.23.

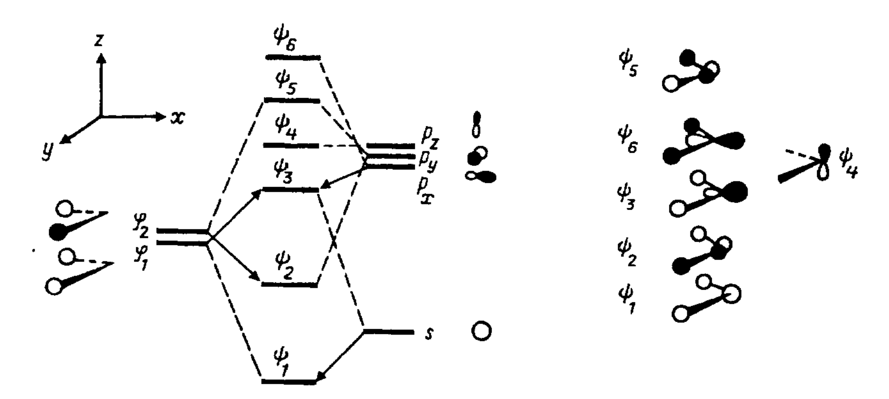
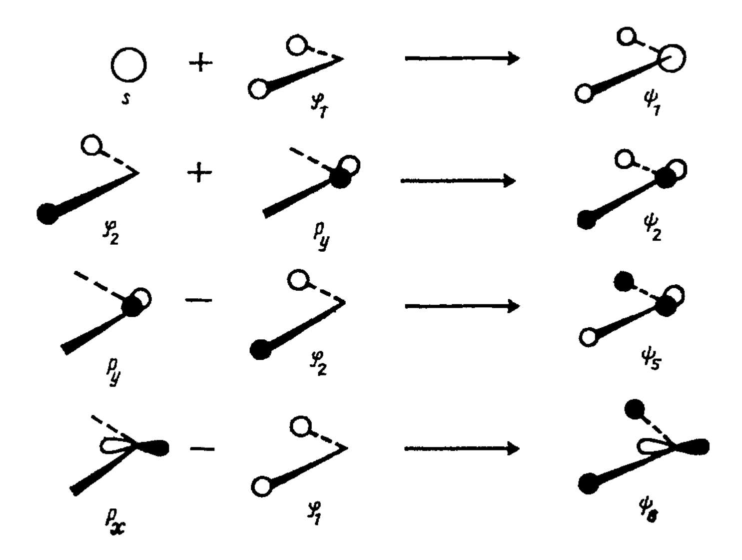


Рис. 2.23. Диаграмма орбитального взаимодействия для ангулярного фрагмента CH_2

Орбитали ψ_1, ψ_2, ψ_5 и ψ_6 образуются путем следующих парных взаимодействий:



Орбиталь p_z атома углерода не возмущается, поскольку она ортогональна как орбитали φ_1, так и орбитали φ_2, следовательно, во фрагменте CH_2 на атоме углерода будет существовать несвязывающая p_z-орбиталь.

Слабо связывающая орбиталь ψ_3 фрагмента CH_2 образуется путем тройного взаимного возмущения орбиталей φ_1, s и p_x ана-

логично образованию несвязывающих орбиталей фрагмента CH_3 (см. рис. 2.22) или π-аллильной системы (см. рис. 2.6):

Бóльшая доля гибридной атомной орбитали, центрированной на атоме углерода, направлена в сторону от атомов водорода, что и определяет общий несвязывающий характер орбитали ψ_3.

Теперь мы можем построить молекулярные орбитали молекулы этилена, объединив два ангулярных фрагмента CH_2, как показано на рис. 2.24 (приведены лишь четыре из шести орбиталей фрагмента CH_2).

Этилен имеет 12 валентных электронов, поэтому ВЗМО будет являться шестая орбиталь χ_6, а НСМО — седьмая орбиталь χ_7. Поскольку, как и в случае этана (рис. 2.22), расщепление уровней фрагментов CH_2 наибольшее для несвязывающих уровней ψ_3, так как перекрывание этих орбиталей очень хорошее из-за их соответствующей пространственной направленности, граничными орбиталями этилена будут орбитали π-симметрии. Орбитали χ_6 и χ_7 связывают только атомы углерода. Орбиталь χ_4 также относится

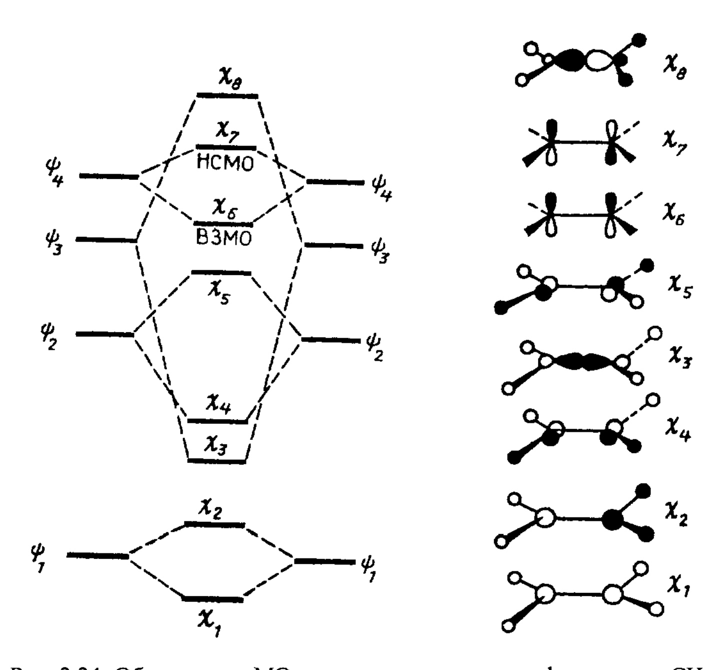


Рис. 2.24. Образование МО этилена из ангулярных фрагментов CH_2

к π-типу, но она лежит ниже по энергии, так как связывает не только два атома углерода, но и атомы водорода с атомами углерода. Следовательно, эта орбиталь не будет граничной орбиталью и химические свойства в первую очередь будут определяться орбиталями χ_6 и χ_7.

2.5.2.в. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ АЦЕТИЛЕНА

Молекулярные орбитали ацетилена строятся из фрагментов СН, которые имеют пять орбиталей:

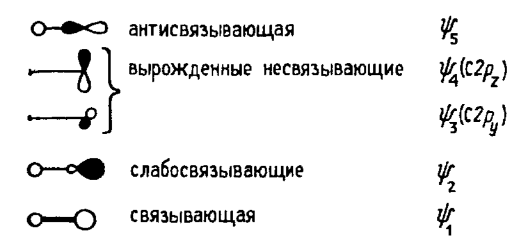


Диаграмма образования орбиталей ацетилена из молекулярных фрагментов СН приведена на рис. 2.25.

Как и в случае этилена, слабосвязывающий уровень фрагмента СН (ψ_3) расщепляется очень сильно из-за эффективного перекрывания и поэтому ацетилен имеет две вырожденные ВЗМО и две вырожденные НСМО, образующиеся путем перекрывания пар p_y- и p_z-орбиталей соответственно в фазе и противофазе.

Приведенные примеры иллюстрируют способ построения молекулярных фрагментов CH_3, CH_2 и СН. Эти фрагменты при обычных условиях очень неустойчивы, так как они ненасыщены,

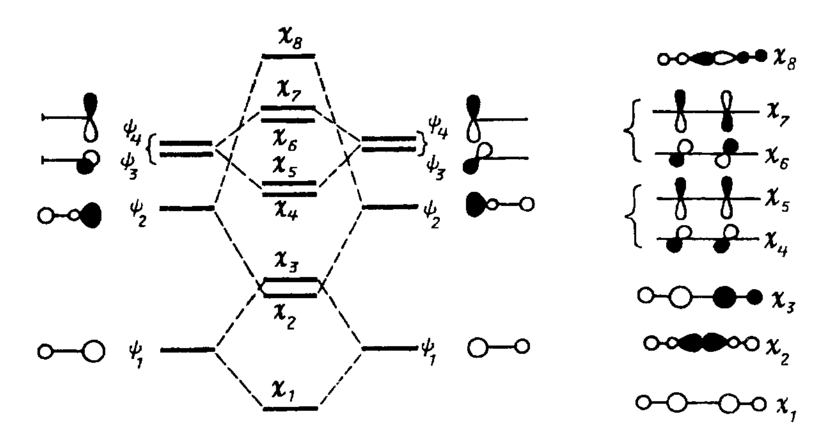


Рис. 2.25. Образование МО ацетилена из фрагментов СН

и действительно стремятся объединиться в пары с образованием устойчивых молекул. Например, известно, что очень реакционно-способная частица — синглетный метилен $:CH_2$ (другое название *карбен*) — способна димеризоваться с образованием этилена:

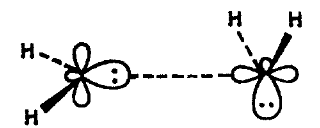
$$H_2C: + CH_2 \rightarrow H_2C = CH_2.$$

Казалось бы, орбитальные взаимодействия в ходе этой реакции можно представить схемой, приведенной на рис. 2.24. Однако это не так: истинный путь реакции совсем иной.

Синглетный метилен $:CH_2$ имеет пустую и дважды занятую молекулярные орбитали. Поскольку электронная пара стремится занять орбиталь с более высоким *s*-характером, занятой будет орбиталь ψ_3, а пустой — орбиталь ψ_4. Согласно рис. 2.24, при объединении двух молекул $:CH_2$ происходят взаимодействия $\psi_3 - \psi_3$ и $\psi_4 - \psi_4$:



Однако это означает, что между собой взаимодействуют две занятые орбитали — ψ_3 и ψ_3, что должно приводить к отталкиванию и препятствовать реакции. Предпочтительным является путь, при котором ВЗМО (ψ_3) одной частицы $:CH_2$ взаимодействует с НСМО (ψ_4) другой частицы:

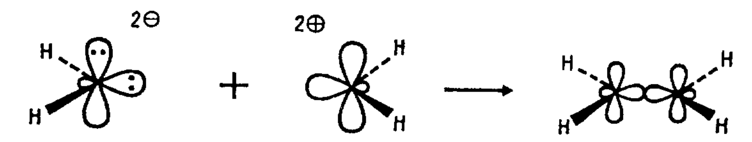


В процессе димеризации группы CH_2 постепенно отклоняются из перпендикулярных плоскостей, переходя в одну общую плоскость:

начало реакции **переходное состояние** **конец реакции**

Тем не менее для гипотетической реакции дианиона CH_2^{2-} и дикатиона CH_2^{2+} схема, приведенная на рис. 2.24, приемлема,

так как происходит выгодное взаимодействие занятых граничных орбиталей с незанятыми:



Этот пример показывает, что диаграммы, приведенные на рис. 2.23, 2.24 и 2.25, вовсе не обязательно должны отражать реальные пути реакций. Необходим точный подсчет электронов, заселяющих граничные орбитали, и если получается, что взаимодействуют две занятые и две пустые орбитали, то реакция выбирает путь, отличающийся от приведенного на схемах образования молекул из фрагментов.

2.5.3. ПЛОСКИЙ МЕТАН

Современные ЭВМ и разработанные алгоритмы позволяют рассчитывать энергию молекул, которые реально не существуют (например, тетралитийметан CLi_4) или существуют в природе совсем в иной геометрической конфигурации, чем конфигурация, задаваемая машине. Эта очень интересная, интенсивно развивающаяся область называется *компьютерной* или *машинной химией*, и пока расчеты ограничиваются лишь относительно небольшими молекулами. В данном разделе мы рассмотрим следующие теоретически важные вопросы. Почему природный метан имеет форму тетраэдра, а не форму, скажем, плоского квадрата? Для каких производных метана можно предсказать плоскую квадратную форму? Какие подобные метану соединения типа AH_4, где А — элемент IV группы, способны существовать в плоской форме?

Молекулярные орбитали плоского метана можно построить из орбиталей атома углерода и групповых орбиталей плоского квадратного ансамбля H_4. Последние должны иметь элементы симметрии группы D_{4h} (квадрата). Поскольку орбитали ансамбля образуются из четырех H1*s*-орбиталей, их общее число должно быть равно четырем. Как и для тетраэдрического *ансамбля* H_4 (см. рис. 2.18), МО плоского H_4 со «связями», направленными к центру квадрата, начинаем строить путем возмущения связывающих и антисвязывающих σ- и σ^*-орбиталей двух молекул H_2 (рис. 2.26).

Затем растягиваем квадрат, удлиняя расстояния H—H; тогда связывание и антисвязывание уменьшаются и все четыре орбитали

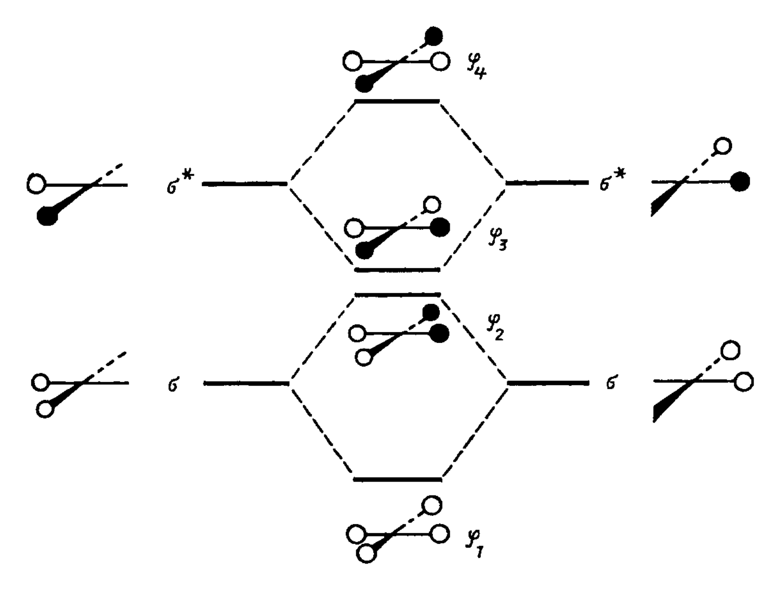


Рис. 2.26. Диаграмма орбиталей для квадратной молекулы H_4

ансамбля H_4 имеют примерно равные энергии, близкие к энергии вырожденных орбиталей φ_2 и φ_3 на рис. 2.26.

Орбитали φ_3 и φ_2 имеют по одному узлу и полностью совмещаются друг с другом при повороте одной из них на 90°. Как и соответствующие орбитали тетраэдрического ансамбля (с. 151), их можно представить и в иной эквивалентной форме с узловыми плоскостями, проходящими не через середины противоположных сторон, а через вершины квадрата:

$\varphi_2 \pm \varphi_3 \rightarrow \varphi_3, \varphi_2$

Оба представления совершенно идентичны, но симметрия орбиталей, представленных справа, хорошо адаптирована к симметрии орбиталей $C2p_x$ и $C2p_y$. Поэтому при построении орбитальной диаграммы плоского метана мы будем использовать второе представление.

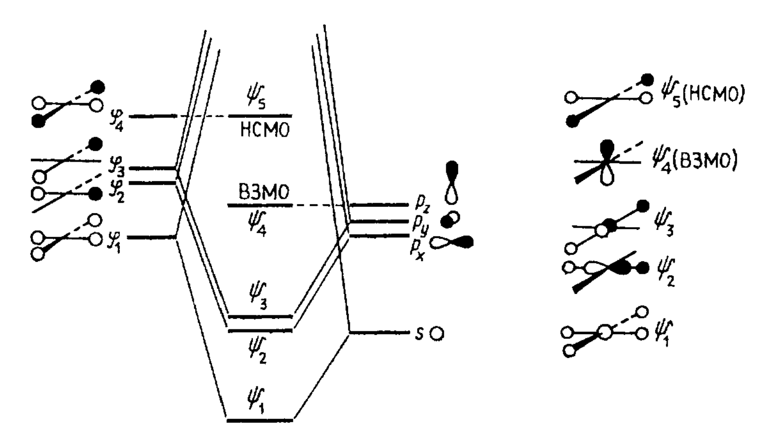


Рис. 2.27. Диаграмма орбитального взаимодействия для молекулы плоского метана

На рис. 2.27 изображены пять из восьми валентных орбиталей плоского метана. Картина получается чрезвычайно интересная. В молекуле CH_4 связывание может осуществляться восемью валентными электронами. В тетраэдрическом метане все эти электроны участвуют в образовании CH-связей: на каждую связь по два электрона. Однако в плоском метане в образовании CH-связей участвует только шесть электронов. Эти заполненные орбитали обозначены как ψ_1, ψ_2 и ψ_3 (орбитали ψ_2 и ψ_3 вырождены).

Оставшиеся два электрона находятся на несвязывающей *p*-орбитали ψ_4 (p_z), перпендикулярной плоскости молекулы. Таким образом, ВЗМО плоского метана (ψ_4) имеет характер неподеленной пары. НСМО плоского метана (ψ_5) — это групповая орбиталь φ_4. Она имеет две узловые плоскости. У атома углерода нет низко лежащих орбиталей с двумя узловыми плоскостями (3*d*-орбитали расположены слишком высоко), поэтому уровень φ_4 не может расщепиться на связывающий и антисвязывающий.

Неэмпирические расчеты показывают, что энергия плоского метана на 141 ккал/моль выше энергии тетраэдрического метана (Шлайер, 1985), что значительно превышает энергию диссоциации связи C—H (104 ккал/моль). Следовательно, тетраэдрический природный метан скорее продиссоциирует с отрывом атома водорода, чем перейдет в плоскую форму. Это означает, что асимметрические соединения с хиральным центром на атоме углерода не могут изменить свою конфигурацию без разрыва химических связей, что обусловливает высокую стабильность оптически активных

соединении углерода, которые не могут самопроизвольно рацемизоваться, проходя через конфигурацию плоского квадрата:

(+)-энантиомер (−)-энантиомер

С помощью обычных структурных формул однозначно изобразить строение плоского метана довольно сложно. Вероятно, лучше всего рассматривать плоскую молекулу CH_4 как плоский метильный карбанион CH_3^-, протонированный не по *p*-орбитали углерода, несущей отрицательный заряд, а по σ-связи C−H:

Эта цвиттерионная и к тому же неклассическая структура, естественно, должна быть очень нестабильной.

Плоский метан должен стабилизироваться, если вместо водорода ввести π-акцепторные (−*M*) или σ-донорные (+*I*) заместители. Первые будут взаимодействовать с несвязывающей неподеленной парой на атоме углерода (ВЗМО), а последние будут уменьшать дефицит электронов σ-остова молекулы. Особенно эффективно введение атомов лития, обладающего сильными (−*M*)- и (+*I*)-эффектами.

Показательно влияние двух атомов лития. Согласно расчетам, разница в энергиях между *цис*-планарным и тетраэдрическим дилитийметаном составляет всего 5 ккал/моль (в пользу последнего). *Транс*-дилитийметан на 17 ккал/моль менее стабилен, чем *цис*-изомер. Это связано с тем, что в *цис*-дилитийметане возможна хюккелевская 2π-электронная ароматичность (см. гл. 12), так как неподеленная пара плоского метана способна к делокализации на пустых *p*-орбиталях атомов лития:

цис-дилитийметан (ароматичен) *транс*-дилитийметан

Как отмечалось выше, плоский метан нестабилен потому, что групповая орбиталь φ_4 не участвует в связывании. Если бы эта орбиталь сильно возмущалась, то ее нижний возмущенный уровень мог бы уйти ниже уровня орбитали p_z и тогда в связывании четырех

атомов углерода участвовало бы уже не 6, а 8 электронов. Это возможно в аналогах метана AH_4, в которых центральный атом А имеет доступные (т. е. относительно низко лежащие) *d*-орбитали, так как симметрия *d*-орбиталей (два угловых узла) как раз подходит к симметрии орбитали φ_4.

φ_4 + $d_{x^2-y^2}$ ⟶ связывание

Действительно, неэмпирический расчет показывает, что в ряду CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4, TiH_4 энергия плоских форм молекул постепенно и значительно понижается, поскольку *d*-орбитали становятся все более и более доступными (по энергии) для эффективного взаимодействия с φ_4. В молекуле TiH_4 *d*-орбитали титана очень эффективно связывают атомы водорода и рассчитанные энергии плоской квадратной и тетраэдрической форм мало отличаются между собой.

Вторым важным фактором является увеличение размеров центрального атома. Чем больше атомный радиус, тем дальше отстоят друг от друга атомы водорода, т. е. тем больше размеры групповой орбитали H_4. Это понижает энергию орбитали φ_4, так как в ней все взаимодействия между соседними атомами водорода антисвязывающие. Эффект заметен в случае плоского силана SiH_4, в котором пустые *d*-орбитали кремния еще лежат достаточно высоко и эффективно не участвуют в связывании, но порядок расположения орбиталей иной, чем у плоского метана. В плоском SiH_4 высшей занятой является орбиталь φ_4, а низшей свободной — орбиталь p_z, тогда как в плоском метане, наоборот, роль ВЗМО играет p_z, а роль НСМО — φ_4-орбиталь.

Заметим, что все известные в настоящее время тетракоординационные соединения элементов группы IVa, т. е. кремния, германия, олова и свинца, а также элементов группы IVб, т. е. титана, циркония и гафния, все-таки имеют тетраэдрическое строение.

2.5.4. ГИПЕРКОНЪЮГАЦИЯ КАК ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ σ,π-ВОЗМУЩЕНИЕ

Метод ВМО позволяет просто объяснить многие химические явления, в том числе и гиперконъюгацию (разд. 2.2.5). Рассмотрим этильный катион $CH_3CH_2^+$. Согласно классическим электронным представлениям, в этом катионе должен проявляться эффект ги-

перконъюгации, заключающиися в смещении σ-электронов связеи С—Н к катионному центру:

$$H_3C-\overset{\oplus}{C}H_2$$

Расположим этильный катион в плоскости σ так, чтобы атомы углерода, а также H_3, H_4 и H_5 находились в этой плоскости, атом H_1 — сверху плоскости, а атом H_2 — снизу (рис. 2.28,*а*).

Плоскость σ будет плоскостью симметрии ядерного остова катиона, поэтому она должна быть и плоскостью симметрии всех орбиталей. И действительно, σ является плоскостью симметрии орбитали $C2p$ и орбиталей σ и σ^* связи H_3-C. Однако плоскость σ не будет элементом симметрии орбиталей связей H_1-C и H_2-C, поскольку при отражении в этой плоскости одна орбиталь переходит в другую. Следовательно, орбитали связей H_1-C и H_2-C не получились симметризованными и их необходимо специально симметризовать. Процесс симметризации показан на рис. 2.28,*б*. В результате возмущения первого порядка вырожденные уровни ψ_1 и ψ_2 расщепляются на более низкий и более высокий уровни Ψ_+ и

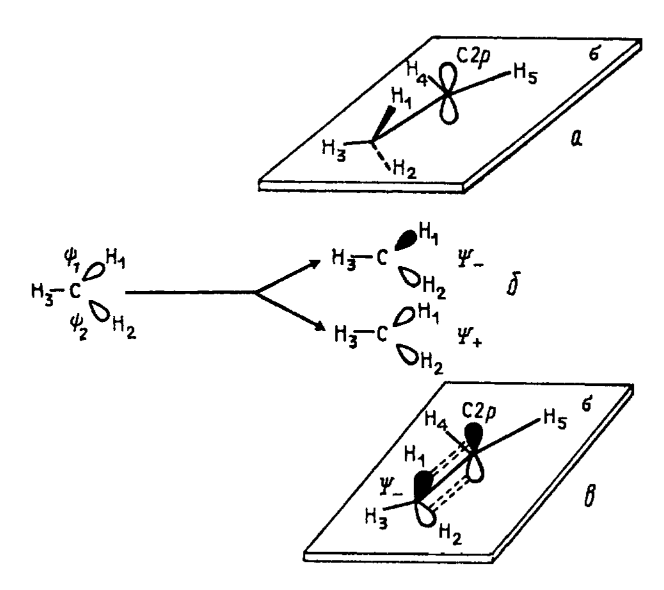


Рис. 2.28. Гиперконъюгация в этильном катионе: *а* — расположение катиона в плоскости σ; *б* — образование симметризованных (делокализованных) σ-орбиталей из связывающих орбиталей локализованных σ-связей; *в* — взаимодействие делокализованной занятой орбитали Ψ_- с p-орбиталью соседнего атома углерода

Ψ_-. К орбиталям Ψ_+ и Ψ_- уже можно применять симметрические преобразования: Ψ_+ будет симметричной, а Ψ_- — антисимметричной относительно операции σ. Особое значение имеет орбиталь Ψ_-. Во-первых, она является высшей занятой орбиталью группы CH_3 и поэтому по энергии ближе всех других орбиталей этой группы к пустой $C2p$-орбитали, являющейся низшей свободной орбиталью катиона. Следовательно, возмущение Ψ_- (ВЗМО) – $C2p$ (НСМО) по энергии должно быть эффективным. Во-вторых, симметрия Ψ_- и $C2p$ одинакова: обе орбитали антисимметричны относительно плоскости σ и поэтому перекрывание между ними не равно нулю. Орбиталь Ψ_- похожа на p-орбиталь: это как бы искаженная p-орбиталь, верхняя и нижняя доля которой отклонены от вертикальной оси вправо на 109,5° – 90° = 19,5° (рис. 2.28). Таким образом, пустая орбиталь $C2p$ и заполненная орбиталь Ψ_- могут взаимно возмущаться, что приведет к понижению энергии новой возмущенной орбитали ($\Psi_- + C2p$), на которой будет находиться пара электронов, до возмущения занимавшая более высокую орбиталь Ψ_-.

В теории молекулярных орбиталей термина «гиперконъюгация» нет, тем не менее возмущение, показанное на рис. 2.28,*в*, эквивалентно гиперконъюгации. Метильная группа, связанная с катионным центром, должна понижать энергию катиона, и действительно, по экспериментальным данным, катион $CH_3CH_2^+$ стабильнее, чем CH_3^+.

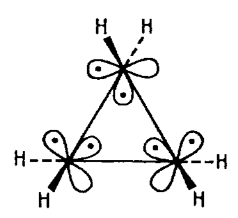
2.6. ОРБИТАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ «ЧЕРЕЗ ПРОСТРАНСТВО» И «ЧЕРЕЗ СВЯЗИ»

В предыдущих разделах на примере простых молекул мы показали, как строятся молекулярные орбитали с помощью диаграмм орбитальных взаимодействий. Анализируя форму и энергию граничных орбиталей, можно решить множество вопросов, связанных со строением и реакционной способностью данной молекулы. Примеры такого применения теории молекулярных орбиталей будут приведены в последующих главах этой книги. Главная цель построения диаграмм орбитальных взаимодействий заключается в том, чтобы найти и охарактеризовать граничные орбитали и объяснить те орбитальные взаимодействия, которые контролируют форму граничных орбиталей. Орбитали отдельных групп могут взаимодействовать не только напрямую «через пространство», но также и через σ-связи. Оба типа взаимодействий будут рассмотрены в этом разделе ниже.

2.6.1. ПЛОСКОСТНЫЕ σ-ОРБИТАЛИ МАЛЫХ ЦИКЛОВ

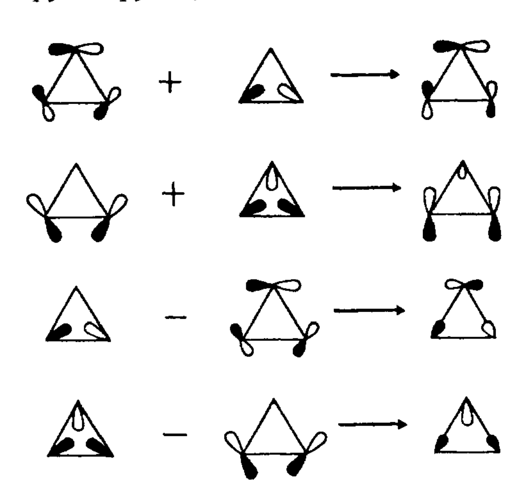
2.6.1.а. ЦИКЛОПРОПАН

Молекулу циклопропана можно рассматривать как состоящую из трех метиленовых единиц («строительных блоков»), каждая из которых имеет орбитали, используемые для образования связей С—Н (на схеме не показаны), и кроме того, n_σ- и n_π-орбитали, используемые для образования скелетных связей С—С:



n_π-Орбитали по энергии расположены немного выше n_σ-орбиталей. Форма скелетных плоскостных орбиталей и последовательные стадии их построения, включающие первоначальное объединение двух атомов и последующее присоединение третьего атома углерода, показаны на рис. 2.29. Расщепление уровней (рис. 2.29,*а*) соответствует общему правилу, согласно которому самую низкую энергию имеют σ-орбитали, а самую высокую энергию — орбитали σ^*-типа; между ними располагаются π- и π^*-орбитали.

Более строгая форма скелетных циклопропановых орбиталей ролучается при учете того факта, что орбитали χ_5 и χ_6 имеют ту же симметрию, что и орбитали χ_2 и χ_3. Следовательно, они смешиваются друг с другом, что показано ниже:



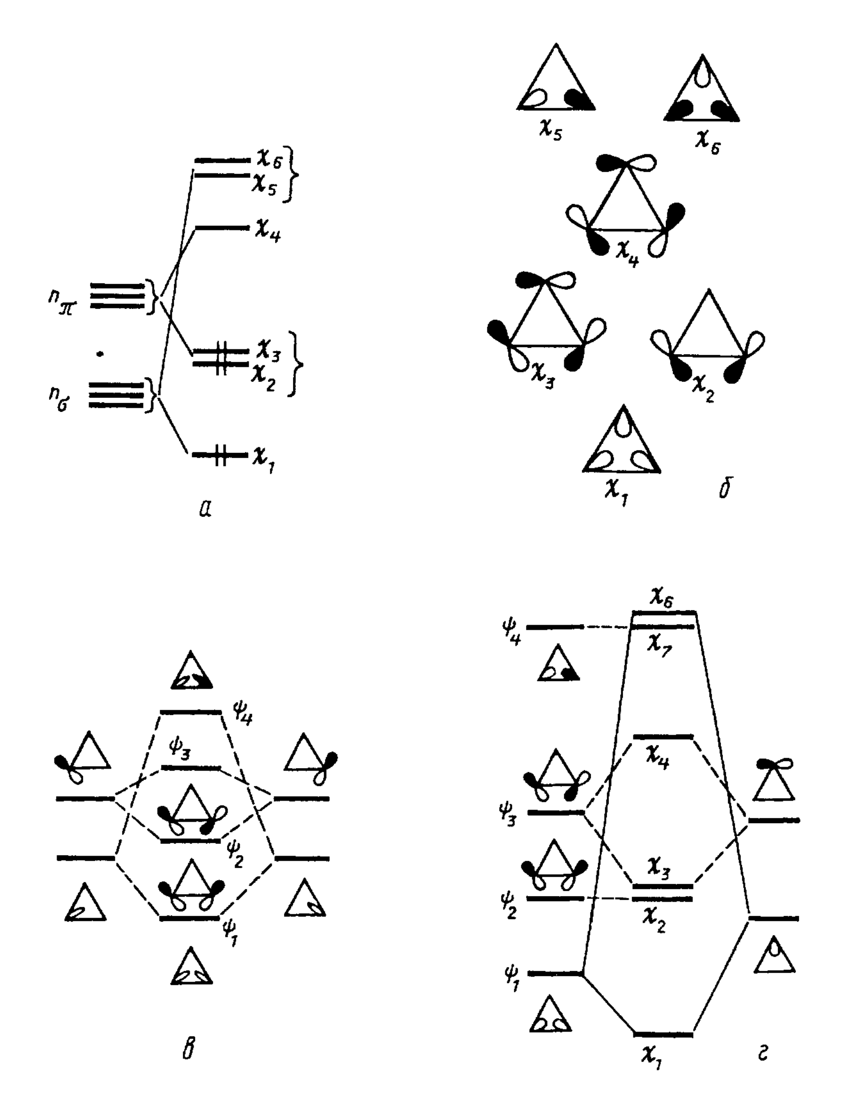


Рис. 2.29. Расщепление n_σ- и n_π-уровней при образовании скелетных плоскостных орбиталей циклопропана (*а*); форма орбиталей (*б*) и последовательные стадии построения орбиталей цикла (*в* и *г*)

Орбитали циклопропана не имеют четко выраженного направления вдоль межъядерной линии С—С, и связи С—С поэтому называются «банановыми» (гл. 24). Плоскостные σ-орбитали (рис. 2.29,*б*) соответствуют трем С—С-связям цикла, и каждая из связывающих орбиталей χ_1, χ_2 и χ_3 занята парой электронов. Орбитали χ_2 и χ_3 лежат выше, чем обычные σ_{CC}-орбитали, например в этане. Они почти целиком построены из *р*-орбиталей атомов углерода, лежащих в плоскости цикла. Эти *р*-орбитали в отличие от циклоалканов с большими размерами цикла направлены друг к другу не по линии С—С-связей. Следовательно, вырожденные уровни χ_2 и χ_3, в принципе, должны быть хорошими электронодонорами по отношению к заместителям в трехчленном цикле. По той же причине орбиталь χ_4 (НСМО) должна обладать хорошими акцепторными свойствами. Три С—С-связи в циклопропане эквивалентны, поскольку обе орбитали в паре χ_2/χ_3 заняты. Однако орбитали χ_2 и χ_3 по-разному взаимодействуют с заместителями в кольце. Например, диметилциклопропильный карбокатион более стабилен в конформации (А), чем в конформации (Б), причем барьер вращения между этими двумя формами очень высок ($\sim$ 14 ккал/моль по данным ЯМР). Этот факт очень легко объяснить взаимодействием карбокатионной *р*-орбитали с циклопропановой орбиталью χ_3:

Результатом такого взаимодействия является ослабление связей С(1)—С(2) и С(1)—С(3) и усиление связи С(2)—С(3) в производных циклопропана, содержащих хорошие электроноакцепторные заместители ($-\overset{+}{C}R_2$, $-C{\equiv}N$, $-COOR$), что выражается в удлинении связей С(1)—С(2) и С(1)—С(3) и укорочении связи С(2)—С(3). Типичный пример приведен ниже:

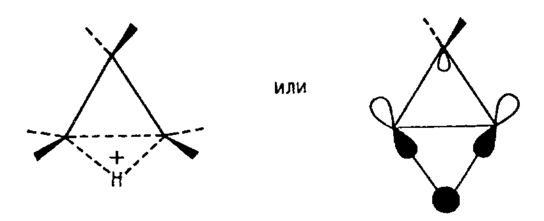
Аналогично, можно легко понять, почему положение равновесия норкарадиен-гептатриен сдвинуто в сторону норкарадиена при наличии сильных электроноакцепторных заместителей R:

R R R R

гептатриен норкарадиен

Циклопропильный фрагмент норкарадиена стабилизируется электроноакцепторными группами. Если R=H, то соединение существует только в циклогептатриеновой форме, но если R=CN, равновесие сдвинуто в сторону норкарадиена.

Орбиталь χ_2 (вторая вырожденная ВЗМО) отвечает за протонирование циклопропана «по ребру»:



В этом случае образуется мостиковая трехцентровая двухэлектронная связь, аналогичная связи в неклассическом карбокатионе $C_2H_5^+$, возникающем при протонировании этилена.

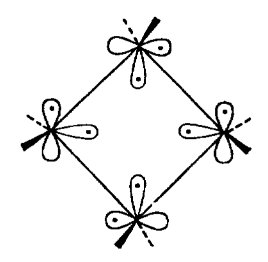
Бицикло[3.1.0]гексилтозилат вступает в реакцию сольволиза гораздо легче, чем простой циклогексилтозилат. Исследования с радиоизотопными метками показали, что образующийся катион имеет симметрию группы C_{3v}. Это означает, что каждый метиновый атом углерода формально несет 1/3 положительного заряда карбокатиона и между несоседствующими метиновыми группами формально имеются связи порядка 1/3. Другими словами, образуется связывающая орбиталь χ_3:

TsO $\xrightarrow{-TsO^-}$ + ≡ + ≡ +

бицикло[3.1.0]-
гексилтозилат

2.6.1.б. ЦИКЛОБУТАН

По аналогии с циклопропаном циклобутановые скелетные орбитали можно построить из четырех метиленовых единиц:



Условимся, что молекула циклобутана имеет плоскую квадратную, а не складчатую, структуру. Используя представление n_σ- и n_π-орбиталях, можно построить молекулярные орбитали, показанные на рис. 2.30. Циклобутан имеет пару вырожденных ВЗМО (χ_3 и χ_4) и пару вырожденных НСМО (χ_5 и χ_6). Орбитали χ_3 и χ_4 слабосвязывающие, а орбитали χ_5 и χ_6 – слаборазрыхляющие, поскольку в них взаимодействуют базисные орбитали атомов углерода, расположенных в противоположных углах четырехчленного цикла («длинные связи»). Именно по этой причине в циклобутане нарушается правило последовательности орбиталей ($\sigma-\pi-\pi^*-\sigma^*$) и указанные четыре орбитали располагаются между орбиталями χ_2 и χ_7 вблизи несвязывающего уровня.

Некоторым орбиталям, изображенным на рис. 2.30, можно придать и иную, альтернативную, форму. Так, пары орбиталей χ_3/χ_6 и χ_4/χ_5 имеют одинаковую симметрию и поэтому могут смешиваться:

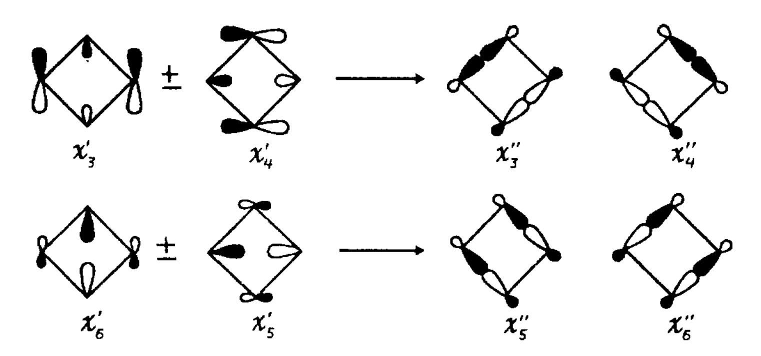
$\chi_3 + (\chi_6) \longrightarrow \chi'_3$

$\chi_6 - (\chi_3) \longrightarrow \chi'_6$

$\chi_4 + (\chi_5) \longrightarrow \chi'_4$

$\chi_5 - (\chi_4) \longrightarrow \chi'_5$

Затем, смешивая пары вырожденных орбиталей χ'_3/χ'_4 и χ'_5/χ'_6 можно получить альтернативные формы χ''_3, χ''_4, χ''_5 и χ''_6, которые представляют собой связывающие и антисвязывающие комбинации σ- и σ^*-орбиталей параллельных связей циклобутанового кольца:



Приведем пример, показывающий, как изображенные на рис. 2.30 молекулярные орбитали можно использовать для объяс-

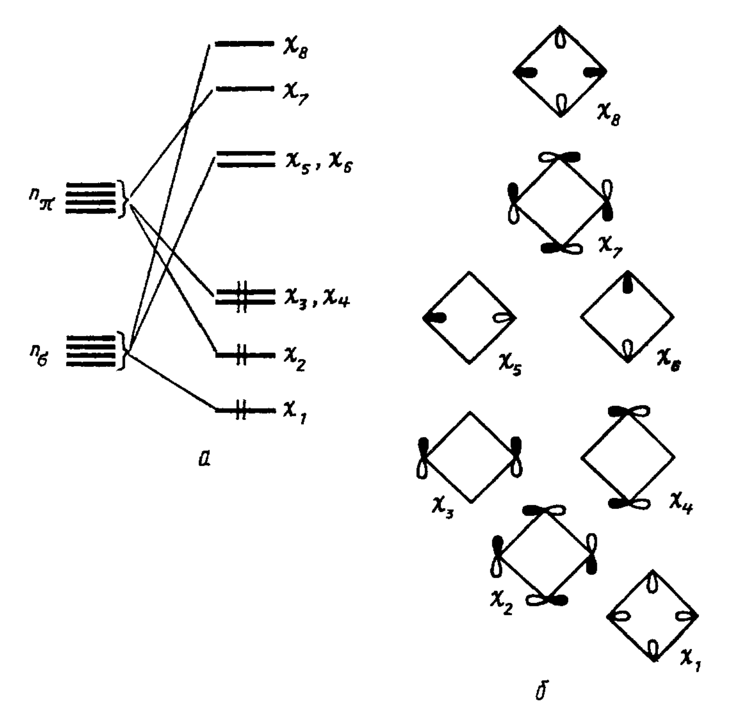


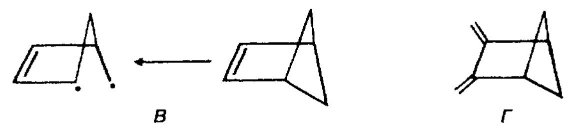
Рис. 2.30. Расщепление n_σ- и n_π-уровней при образовании циклобутана из четырех метиленовых единиц (*а*) и форма орбиталей (*б*)

нения химических свойств молекул, содержащих четырехчленный цикл. Трициклооктадиен (*А*) легко перегруппировывается в семибульвален через промежуточный бирадикал уже при комнатной температуре. Однако очень похожая молекула трициклического тетраена (*Б*) абсолютно стабильна.

А бирадикал

Б семибульвален

Чтобы объяснить такое различие, сначала заметим, что соединение *А* представляет собой циклобутановое кольцо с двумя 1,3-этиленовыми мостиками, а соединение *Б* — циклобутановое кольцо с двумя бутадиеновыми мостиками. Указанное различие между двумя системами можно исследовать на более простых одномостиковых структурах *В* и *Г*, к которым мы перейдем:



Взаимодействие граничных орбиталей этиленового и циклобутанового фрагментов в соединении *В* показано на рис. 2.31. Можно видеть, что вследствие взаимодействия с циклобутановым кольцом энергетическая щель между ВЗМО и НСМО становится меньше, чем в самом этилене. π-Орбиталь перекрывается с заполненной орбиталью χ_3 (или χ_4) циклобутана и, таким образом, дестабилизируется, тогда как уровень π^*, наоборот, стабилизируется взаимодействием с пустым уровнем χ_7.

Совершенно противоположный эффект наблюдается в соединении *Г* с бутадиеновым фрагментом. Энергетическая щель между ВЗМО и НСМО расширяется (если сравнивать с бутадиеном). В данном случае бутадиеновая ВЗМО π^2 подходит по симметрии к χ_7-орбитали циклобутана и, следовательно, стабилизируется, а НСМО бутадиена π_3^* дестабилизируется (рис. 2.32). Противоположные результаты, полученные при рассмотрении этих двух молекул, являются прямым следствием различия в узловых свойствах граничных π-орбиталей этилена и бутадиена (см. рис. 2.8). Молекула *В*

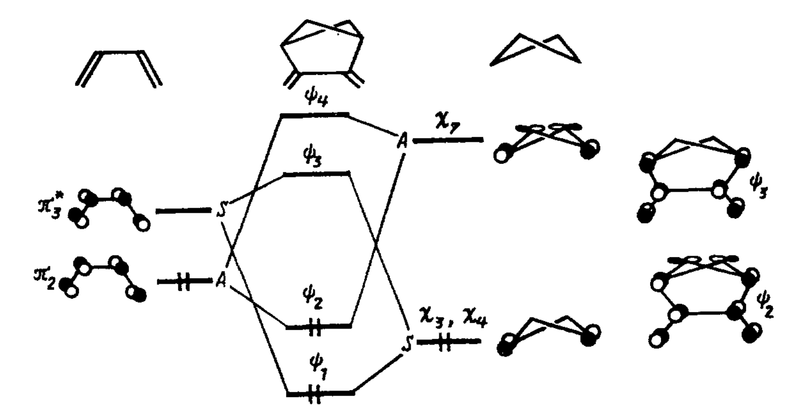


Рис. 2.31. Орбитальные взаимодействия в бицикло[2.1.1]гексене-2 и форма граничных орбиталей

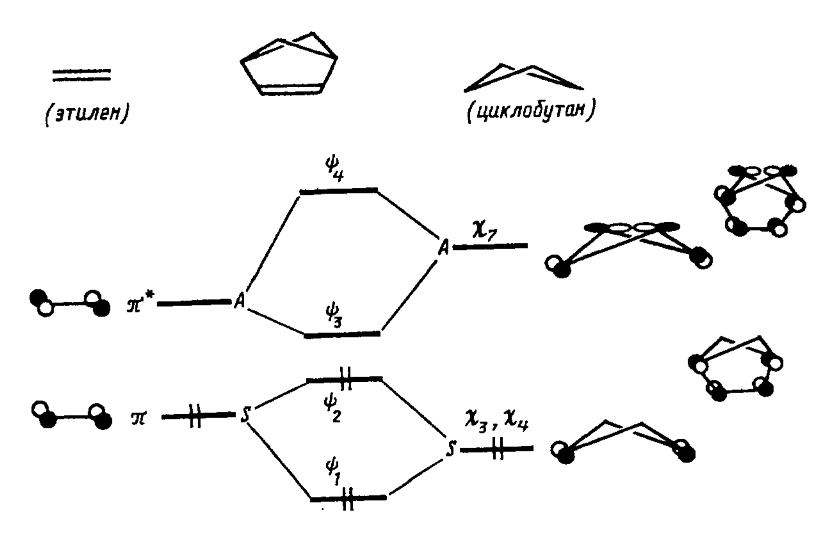


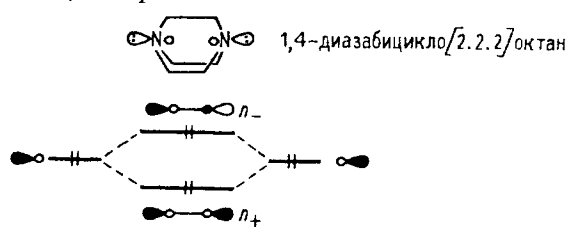
Рис. 2.32. Орбитальные взаимодействия в 2,3бис-метиленбицикло[2.1.1]гексане и форма граничных орбиталей

с узкой энергетической щелью между ВЗМО и НСМО должна претерпевать геометрические искажения, которые позволяют орбиталям смешиваться друг с другом (эффект Яна—Теллера второго порядка). Как показано на рис. 2.31, в НСМО бициклического соединения (ψ_3) между атомами углерода циклобутанового кольца имеется антисвязывание. Следовательно, при любом асимметрическом искажении молекулы *В*, позволяющем смешиваться ВЗМО и НСМО, связь между атомами углерода в циклобутановом фрагменте будет ослабляться, что согласуется с легким разрывом связи в этом соединении, приводящим к бирадикалу. В соединении *Г* щель между ВЗМО и НСМО очень широкая и вследствие этого исчезает движущая сила для аналогичного эффекта Яна—Теллера. Несмотря на то что по энергии напряжения цикла соединения *В* и *Г* близки, последнее термически гораздо более стабильно.

2.6.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ «ЧЕРЕЗ СВЯЗИ»

Как мы видели, разбор молекулы на «строительные кирпичи» позволяет легко строить ее МО в виде линейной комбинации орбиталей фрагментов. Вопрос о том, каким образом фрагментировать данную молекулу, решается тем, насколько легко далее получить картину взаимодействия орбиталей фрагментов. Данная пара орбиталей, направленная «через пространство» между фрагментами, комбинируется в фазе и в противофазе. Обычно комбинация в фазе имеет более низкую энергию, чем комбинация в противофазе. Однако в некоторых случаях комбинация в фазе может лежать выше по энергии, чем комбинация в противофазе.

В качестве примера рассмотрим две неподеленные пары в молекуле 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана, представляющего собой органический диамин. Прямое взаимодействие «через пространство» двух гибридных неподеленных пар приводит к образованию уровней n_+ и n_-, которые показаны ниже:



Вследствие того, что расстояние между атомами азота велико, энергетическое различие между n_+ и n_- должно быть слабым. Тем не менее, расчеты и экспериментальные данные это не подтверждают. Так, две первые полосы в фотоэлектронных спектрах,

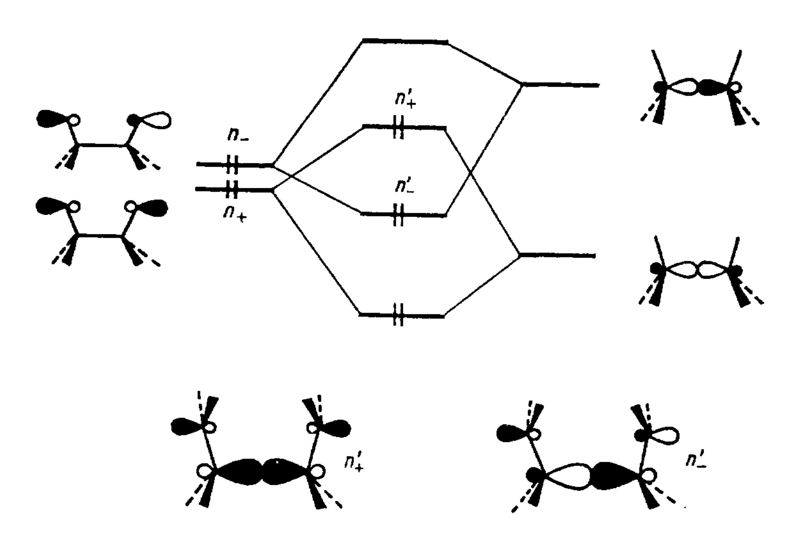


Рис. 2.33. Орбитальные взаимодействия «через связь» в молекуле 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана

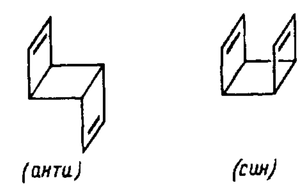
которые обусловлены ионизацией уровней n_+ и n_-, отличаются между собой более чем на 2 эВ (7,52 и 9,65 эВ соответственно). Из анализа колебательных спектров диазобициклооктана следует, что уровень n_+ лежит *выше* уровня n_-. Такой порядок расположения уровней обусловлен тем фактом, что *неподеленные пары нельзя рассматривать изолированно от других частей молекулы.* Эти пары взаимодействуют с σ и σ^*-орбиталями связей С—С, находящихся между атомами азота (рис. 2.33). Такой эффект называется *взаимодействием «через связь».* Орбитали n_+ и n_- взаимодействуют с σ и σ^*-орбиталями связей С—С. По сравнению с 1,4-взаимодействием неподеленных пар «через пространство» эти 1,2-взаимодействия (n_+ с σ и n_- с σ^*) выражены гораздо сильнее. Под влиянием орбиталей σ и σ^* энергия уровня n_+ повышается, а энергия уровня n_- — понижается. Это приводит к сильному расщеплению уровней, что и наблюдается в спектрах.

Аналогичная ситуация наблюдается в молекуле пиразина, в которой комбинация n_+ лежит на 1,72 эВ *выше* по энергии, чем комбинация n_-:

N N пиразин

Конкуренция между взаимодействием «через пространство» и «через связи» часто дает очень интересные результаты. В качестве

примера рассмотрим трицикло-3,7-октадиен, который может существовать или в *анти*- или в *син*-конфигурации:



В *анти*-структуре взаимодействием π-орбиталей двойных связей «через пространство» можно пренебречь, но, по данным фотоэлектронной спектроскопии, различие между первым и вторым потенциалами ионизации для *анти*-формы (ΔIP = 0,97 эВ) больше, чем для *син*-формы (ΔIP = 0,36 эВ). Отсюда следует, что в *анти*-изомере двойные связи, далеко удаленные друг от друга, взаимодействуют между собой лучше, чем в *син*-изомере, где они находятся рядом. Этот парадокс объясняется взаимодействием «через связи». Как показано на рис. 2.34,*а*, взаимодействие «через пространство» в *транс*-изомере очень мало и уровень π_+ лежит лишь немного ниже уровня π_-. С уровнями π_+ и π_- по симметрии могут взаимодействовать орбитали χ_4'' (χ_3'') и χ_5 (χ_6'') соответственно. Вследствие взаимодействия «через связи» ($\pi_+-\chi_4''$) и ($\pi_--\chi_5''$) уровни π'_+ и π'_- меняются местами и сильно расходятся. В *цис*-изомере взаимодействие «через пространство» выражено гораздо сильнее и расщепление уровней π_+ и π_- гораздо больше (рис. 2.34,*б*), причем, как и для *транс*-изомера, уровень π_+ лежит ниже уровня π_-. При взаимодействии «через связи» эти уровни меняются местами. Величина этого эффекта определяется 1,2-взаимодействиями двойной связи с циклобутановым кольцом

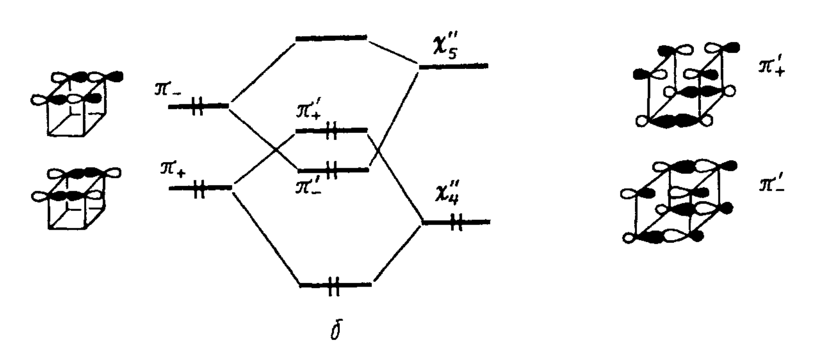
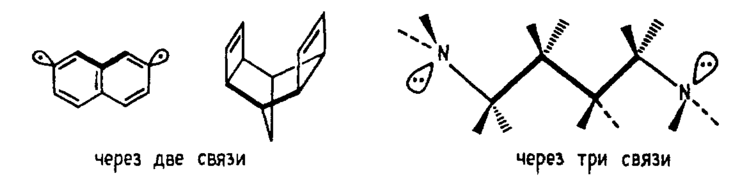


Рис. 2.34. Диаграмма взаимодействия в *анти*- (*а*) и *син*-изомерах (*б*) трицикло-3,7-октадиена

и для *цис-* и *транс*-изомеров примерно одинакова. Следовательно, повышение уровня π'_+ и понижение уровня π'_- в случае *цис*-изомера должно привести к меньшей величине энергетической щели между π'_- и π'_+, что и наблюдается. Иными словами, большее взаимодействие «через пространство» в *цис*-изомере приводит к меньшей величине ΔIP из-за того, что проявляется противоположно направленный эффект взаимодействия «через связи».

Во взаимодействиях «через связи» может участвовать не только одна σ-связь, но две, три, четыре и т. д. σ-связей. С удлинением углеродной цепочки это взаимодействие не затухает, поскольку, по существу, оно является суммой последовательных 1,2-взаимодействий между соседними атомами. С другой стороны, взаимодействие «через пространство» сильно зависит от расстояния между взаимодействующими фрагментами и для длинных негибких цепей стремится к нулю. Ниже приведены примеры взаимодействия через две или три σ-связи:



через две связи   через три связи

Глава 3

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

3.1. ВВЕДЕНИЕ

Большинство органических реакций являются сложными многостадийными процессами, состоящими из последовательности простых (элементарных) реакций. Эти элементарные реакции обычно делят на три категории. К первой категории относятся различные *изомеризации* и *перегруппировки*, в которых изомер A переходит в изомер B:

$$A \rightleftharpoons B$$

Вторая категория включает *рекомбинацию* молекул или ионов A и B или *диссоциацию* молекулы AB на фрагменты A и B:

$$A + B \rightarrow AB — \text{рекомбинация},$$
$$AB \rightarrow A + B — \text{диссоциация}.$$

Наконец, к третьей категории относятся бимолекулярные процессы замещения:

$$AB + C \rightarrow A + BC.$$

Большинство из перечисленных категорий реакций (кроме некоторых видов изомеризации и процессов диссоциации) начинается с возникновения внутри- или межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий; диссоциация начинается с ослабления донорно-акцепторного взаимодействия между A и B, существовавшего в молекуле AB до реакции. В разделе 2.3.2 гл. 2 мы уже упоминали, что в донорно-акцепторном комплексе акцепторную молекулу можно рассматривать как кислоту, а донорную молекулу — как основание, и следовательно, образование этого комплекса соответствует нейтрализации кислоты основанием. Точно так же любую устойчивую молекулу можно рассматривать как продукт соединения двух фрагментов: кислоты и основания, и если в реакции происходит диссоциация на эти фрагменты, то, по существу, эта реакция является процессом, обратным реакции нейтрализации.

История возникновения и развития представлений о кислотно-основном взаимодействии как основе химических реакций насчитывает более 300 лет. В XVII в. Р. Бойль считал, что кислоты — это тела, атомы которых имеют острые выступы (поэтому они имеют кислый вкус), а основания — это тела, атомы которых имеют поры (вяжущий вкус), и реакция нейтрализации сводится к тому, что

выступы кислоты входят в поры основания. В XVIII в. Лавуазье в поисках «кислотной сущности» веществ пришел к выводу, что в кислотах обязательно должен содержаться элемент O (отсюда русское название элемента «кислород», немецкое Säuerstoff и т. д.). Но Дэви, в течение 15 лет искавший в соляной кислоте кислород, строго показал, что в HCl кислорода нет. В конце XIX и начале XX в. господствовала электрохимическая теория кислот и оснований Аррениуса и считалось, что существует только одна кислота — протон, и только одно основание — гидроксильный анион, а основные свойства таких молекул, как NH_3, можно объяснить тем, что при растворении в воде образуются ионы OH^- и NH_4^+.

В 1920-х годах практически одновременно Льюис и Бренстед выдвинули свои теории кислот и оснований, которыми в настоящее время пользуются практически все химики. В 1960-х годах Пирсон дополнил теории Льюиса и Бренстеда, предложив использовать представления о «жестких» и «мягких» кислотах и основаниях. Эти представления хорошо обоснованы квантовой химией; таким образом, чисто химические понятия «кислота» и «основание» в настоящее время получили физическое содержание.

Основание Льюиса — это молекула (или анион), которая является донором электронной пары. Как правило, в образовании ковалентной связи с другой молекулой (или катионом) принимает участие несвязывающая (неподеленная) пара электронов основания. Другая молекула (или катион), с которой образует связь основание, является акцептором электронной пары и называется *кислотой Льюиса*. Обычно кислоты Льюиса первоначально имеют на два электрона меньше числа, соответствующего заполненной валентной оболочке (6 вместо 8). Ниже приведены примеры Льюисовых кислотно-основных реакций:

основание		кислота		продукт нейтрализации
$(C_2H_5)_2O$ диэтиловый эфир	+	BF_3 трехфтористый бор	$\rightleftharpoons$	$(C_2H_5)_2\overset{\oplus}{O}-\overset{\ominus}{B}F_3$, эфират трехфтористого бора
$F^{\ominus}$	+	SbF_5	$\rightleftharpoons$	$SbF_6^{\ominus}$
пиридин	+	$AlCl_3$	$\rightleftharpoons$	$C_5H_5\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{Al}Cl_3$, пиридинийтрихлоралюминат
$(CH_3)_3N$ триметиламин	+	$B(CH_3)_3$ триметилбор	$\rightleftharpoons$	$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{B}(CH_3)_3$, триметиламмонийтриметилборат
$Br^{\ominus}$	+	$CH_3Hg^{\oplus}$ катион метилртути	$\rightleftharpoons$	CH_3HgBr метилмеркурбромид

При анализе возможных путей реакции иногда бывает полезно мысленно делить молекулу на два фрагмента, один из которых является кислотой, а другой — основанием Льюиса. Такое гетеролитическое рассечение молекул не обязательно будет соответствовать в действительности протекающей химической реакции, однако из него можно выяснить, из каких кислотных и основных фрагментов в принципе можно составить данную молекулу:

молекула		*кислота Льюиса*		*основание Льюиса*
$(CH_3)_3COH$ *трет*-бутанол	→	$(CH_3)_3C^{\oplus}$ *трет*-бутильный катион	+	$OH^{\ominus}$
$(CH_2)_3COH$	→	$H^{\oplus}$	+	$(CH_3)_3CO^{\ominus}$ *трет*-бутилатный анион
$CH_3COO^{\ominus}$	→	CO_2	+	$CH_3^{\ominus}$ метильный анион
$(CH_3)_2\overset{\oplus}{S}-\overset{\ominus}{B}H_3$	→	BH_3	+	$(CH_3)_2S$
$(CH_3)_2S$	→	$2CH_3^{\oplus}$	+	$S^{2\ominus}$.

Любую сложную молекулу можно рассечь на разные фрагменты. Некоторые молекулярные фрагменты, например алкильные группы или галогены, могут быть или кислотами или основаниями Льюиса, в зависимости от заполненности электронами их валентных оболочек. Это связано с направлением гетеролиза при генерировании фрагментов, например:

Определив кислоты Льюиса как акцепторы электронной пары, можно прийти к выводу, что таких молекул должно существовать огромное множество. К ним должны относиться катионы металлов, органические катионы (например, t-$Bu^{\oplus}$), нейтральные соли металлов ($ZnCl_2$, $AlCl_3$ и т. д.), металлорганические соединения ($RMgX$, R_4Sn), соединения бора (BF_3, BH_3, R_2B) и т. п.

Большинство кислот Льюиса представляют собой многоэлектронные молекулы или катионы, однако протон, который также относится к кислотам Льюиса, не имеет ни одного электрона. Кроме того, протон очень мал по размерам и, следовательно,

способен очень быстро двигаться, т. е. кислотно-основные реакции с участием протона часто могут идти очень быстро. Таким образом, протон среди кислот должен занимать особое место. Выделение протона из всех кислот Льюиса обусловлено также и его особой ролью в органической химии и биохимии. В этой и последующих главах будет приведено множество примеров, показывающих, что очень часто органические реакции включают стадии перемещения протона внутри одной молекулы или от одной молекулы к другой (например, к молекуле растворителя). Протон является также исключительно эффективным катализатором многих реакций, происходящих в гидроксилсодержащих растворителях (воде, спиртах, карбоновых кислотах и т. п.), например гидролиза простых и сложных эфиров, этерификации карбоновых кислот, гидратации олефинов, альдольной конденсации и многих других. Особая роль протона как кислоты подчеркивается в теории кислот и оснований Бренстеда. Главное отличие теории кислот и оснований Бренстеда от теории Льюиса заключается в том, что *кислотой Бренстеда* АН является соединение, которое может выступать в качестве донора протона; акцептор протона В называется *основанием Бренстеда:*

$$AH + B \rightleftharpoons A^{\ominus} + BH^{\oplus}. \qquad (3.1)$$

В обратной реакции основанием является $A^{\ominus}$, а кислотой $BH^{\oplus}$, поэтому $A^{\ominus}$ называют сопряженным основанием кислоты АН, а $BH^{\oplus}$ — сопряженной кислотой основания В.

В большинстве органических соединений обязательно содержится водород. Следовательно, по крайней мере потенциально, почти все органические соединения являются кислотами Бренстеда. В зависимости от того, с каким элементом в молекуле связан атом водорода (O, N, S или C), различают OH-кислоты, NH-кислоты, SH-кислоты, CH-кислоты и т. д.

Кислоты и основания Бренстеда могут быть заряженными или нейтральными, например:

кислота Бренстеда		*основание Бренстеда*		*сопряженное основание*		*сопряженная кислота*
CH_3COOH уксусная кислота (OH-кислота)	+	$CH_3O^{\ominus}$ метилат	$\rightleftharpoons$	$CH_3COO^{\ominus}$ ацетат	+	CH_3OH метанол (OH-кислота)
$H_3O^{\oplus}$	+	CH_3NH_2 метиламин	$\rightleftharpoons$	H_2O	+	$CH_3NH_3^{\oplus}$ (NH-кислота)
H_2SO_4	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	$HSO_4^{\ominus}$	+	$H_3O^{\oplus}$
CH_3NO_2 нитрометан (CH-кислота)	+	$C_6H_5O^{\ominus}$ фенолят-ион	$\rightleftharpoons$	$CH_2{=}NOO^{\ominus}$ анион ациформы нитрометана	+	C_6H_5OH фенол (OH-кислота)

Если реакция кислоты с основанием обратима, как каждая из представленных выше реакций, то ее можно рассматривать как конкуренцию между двумя разными основаниями Бренстеда (CH_3O^- и CH_3COO^-; CH_3NH_2 и H_2O; H_2O и HSO_4; $C_6H_5O^-$ и $CH_2NO_2^-$) за обладание единственным протоном. Тогда положение равновесия зависит от того, какое основание в данной паре сильнее.

3.2. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ ЛЬЮИСА

Сила кислот и оснований Льюиса определяется константой равновесия K образования продукта нейтрализации AB:

$$\underset{\text{кислота}}{\mathrm{A}} + \underset{\text{основание}}{\mathrm{B}} \overset{K}{\rightleftharpoons} \underset{\text{продукт нейтрализации}}{\mathrm{A}^{\delta-} - \mathrm{B}^{\delta+}},$$

$$K = \frac{[\mathrm{AB}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}. \tag{3.2}$$

В бренстедовских кислотно-основных реакциях основания всегда координируются с протоном. Если же данная молекула или анион координируется с одной из миллионов возможных кислот Льюиса, то эта молекула или ион уже считаются основанием Льюиса. Таким образом, основность по Бренстеду можно определить как частный случай основности по Льюису, в котором основания образуют связь с протоном.

Кислоты Льюиса можно разделить на классы в зависимости от того, с каким атомом кислоты координируется основание. Например, BF_3 можно считать бор-кислотой (B-кислотой), поскольку реагирующее основание образует связь с бором. Когда *трет*-бутильный катион координируется с хлорид-ионом и дает *трет*-бутилхлорид, его можно считать C-кислотой. Ион нитрония (NO_2^+) в большинстве реакций действует как N-кислота и т. д.

Кислоты Льюиса:	BF_3	$(CH_3)_3C^{\oplus}$	$NO_2^{\oplus}$	$C_6H_5-C(CH_3)(CH_3)-O^{\oplus}$,
	B-кислота	C-кислота	N-кислота	O-кислота
Кислоты Бренстеда:		CH_3NO_2	$CH_3NH_3^{\oplus}$	$C_6H_5-C(CH_3)_2-OH$
		CH-кислота	NH-кислота	OH-кислота

Сила основания B, определяемая константой равновесия в уравнении (3.2), естественно, зависит от природы кислоты A. Это свя-

зано с тем, что энергия взаимодействия зависит от относительного положения уровней ВЗМО основания и НСМО кислоты (разд. 2.3.4, гл. 2), а положение этих уровней связано с электроотрицательностью данного элемента. Так, сила оснований в реакции с С-кислотами (карбокатионами) называется основностью по углероду, в реакции с BF_3 — основностью по бору и т. д. Следует ожидать, что основность, например по углероду, для данного основания не будет постоянной для всех С-кислот; *K* в уравнении (3.2) должна, может быть, и в небольшой степени, но все же изменяться при изменении карбокатиона, с которым координируется основание. Следовательно, нужно различать и основность по CH_3^+, $C_6H_5^+$, $(C_6H_5)_3C^+$, $CH_3-\overset{+}{C}{=}O$ и т. д.

Аналогично кислотам, основания Льюиса (и Бренстеда) можно классифицировать как С- (например, CN^-), N- или О-основания.

Для органической химии наиболее важное значение имеют С-кислоты, т. е. карбокатионы, и С-основания, т. е. карбанионы. Эти, как правило, нестабильные частицы образуются в качестве интермедиатов во многих реакциях и будут подробно рассматриваться в данной и последующих главах.

3.2.1. ЖЕСТКИЕ И МЯГКИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Определения оснований по Льюису (доноры электронной пары) и Бренстеду (акцепторы протона) по сути дела синонимичны. Что же касается кислот, то в теории Бренстеда к ним относятся только доноры протона, в то время как в теории Льюиса кислотой считается любое электронодефицитное соединение. Самым серьезным неудобством теории Льюиса является то, что ее нельзя поставить на универсальную количественную основу. Для кислот и оснований Бренстеда существует одна шкала (шкала pK_a; см. разд. 3.3), характеризующая сродство оснований к протону, тогда как для кислотности и основности Льюиса можно создать огромное множество шкал, которые, к сожалению, не будут согласованными одна с другой. Тем не менее и в кислотности Льюиса можно найти замечательные закономерности. В химии координационных соединений уже давно было известно, что все металлы и все лиганды по склонности соединяться друг с другом делятся на две большие группы. Аммиак, вода и анион $F^{\ominus}$ сильно комплексуются с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов, но слабо — с катионами тяжелых металлов типа Hg^{2+} или Pt^{2+}. Для фосфинов (R_3P), сульфидов (R_2S) и ионов тяжелых галогенов (I^-, Br^-) ситуация обратная: эти лиганды образуют прочные комплексы

с катионами тяжелых металлов (старое название тиолов RSH — «меркаптаны» — происходит от латинского corpus mercurium captans, т. е. «тело, ловящее ртуть»). Другими словами, Hg^{2+} как кислота Льюиса слабее Mg^{2+}, если в качестве основания взять H_2O, но сильнее, если в качестве основания выбрать R_2S.

Разборчивость кислот Льюиса в выборе оснований, с которыми они предпочитают связываться, имеет по-настоящему всеобщее значение. Еще Берцелиус в XIX в. обратил внимание на то, что некоторые металлы, например Al, Mg и Ca, всегда встречаются в природе в виде карбонатов или оксидов, тогда как другие металлы, например Cu, Pb и Hg, обычно находятся в виде сульфидов.

Для объяснения этих и множества других подобных наблюдений в 1963 г. Пирсон предложил *принцип жестких и мягких кислот и оснований* (принцип ЖМКО), который с тех пор нашел широкое применение в органической химии.

С 1954 г. известно *уравнение Эдварса*, которое связывает между собой протонную и льюисовскую основность:

$$\log K/K_0 = aP + bH,$$

где K — константа равновесия реакции основания В с кислотой А (уравнение (3.2)); K_0 — константа равновесия реакции основания H_2O с кислотой А; P — поляризуемость основания В; H — относительная протонная (бренстедовская) основность этого основания, т. е. константа диссоциации сопряженной ему кислоты BH^+, деленная на константу диссоциации H_3O^+ в воде; a и b — эмпирические константы, зависящие от природы кислоты А. Из уравнения Эдварса следует, что на реакцию кислоты А с основаниями Льюиса, обладающими высокой протонной основностью, влияет главным образом параметр H, характеризующий такую основность, а реакция оснований с низкой протонной основностью связана в основном с поляризуемостью P основания.

Основание Льюиса называется *мягким*, если его донорный атом легко поляризуем (большая величина P в уравнении Эдварса). Донорный атом *жесткого* основания трудно поляризуем, и поэтому реакционная способность такого основания определяется главным образом его протонной основностью ($H > P$). Донорный атом мягких оснований (S^{2-}, Et_3P) имеет следующие черты, связанные с высокой поляризуемостью (см. разд. 2.1.2, гл. 2): большие размеры, низкую степень окисления, низкий потенциал ионизации (или электрохимический потенциал), низкую электроотрицательность, легкую деформируемость валентной оболочки. Жесткие основания ($OH^{\ominus}$, $F^{\ominus}$) имеют донорный атом малых размеров с высоким

потенциалом ионизации и трудно деформируемой электронной оболочкой.

Катионы щелочных и щелочно-земельных металлов образуют более прочные связи с жесткими основаниями, и поэтому их следует считать *жесткими кислотами Льюиса*. Ионы тяжелых металлов, следовательно, нужно классифицировать как *мягкие кислоты Льюиса*. Любая кислота Льюиса, проявляющая склонность координироваться с жесткими основаниями (например, H^+, Li^+, Mg^{2+}, BF_3), является жесткой кислотой; такие кислоты имеют черты, связанные с низкой поляризуемостью: небольшие размеры акцепторного атома, высокий положительный заряд, высокий потенциал ионизации, трудно деформируемую валентную оболочку. В мягких кислотах донорный атом имеет большие размеры, небольшой или нулевой положительный заряд, легко деформируемые или легко удаляемые (часто с *d*-уровней) электроны и т. д., в общем, все свойства, связанные с высокой поляризуемостью.

Принцип ЖМКО формулируется следующим образом: *жесткие основания Льюиса предпочитают координироваться с жесткими кислотами; мягкие основания — с мягкими кислотами.*

Деление кислот и оснований на мягкие и жесткие не является ни абсолютным, ни резко разграниченным. Поскольку жесткость и мягкость являются сравнительными качествами, существуют классы кислот и оснований, имеющие пограничные свойства. Некоторые мягкие основания обладают высоким сродством к протону (жесткой кислоте); примером является ион S^{2-}, который, однако, осаждается ионами меди и серебра (мягкие кислоты), но не осаждается ионами железа и алюминия (жесткие кислоты). Мягкие кислоты не обязательно образуют более стабильные аддукты с более тяжелыми (более мягкими) элементами V–VII групп, хотя жесткие кислоты всегда предпочитают координироваться с более легким элементом. Однако в целом жесткость оснований увеличивается в группе Периодической системы снизу вверх, например:

$$I^{\ominus} < Br^{\ominus} < Cl^{\ominus} < F^{\ominus}.$$

В изоэлектронных сериях оснований жесткость возрастает в периоде слева направо:

$$NH_2^- < OH^- < F^-.$$

Жесткость кислот в группах периодической таблицы возрастает снизу вверх, например:

$$Li^+ > Na^+ > K^+, \quad Zn^{2+} > Cd^{2+} > Hg^{2+}.$$

Классификация кислот и оснований по жесткости и мягкости дается в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Качественное деление на жесткие, промежуточные и мягкие кислоты и основания

Кислоты	Основания
	Жесткие
H^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, BF_3, Me_3, Al, $AlCl_3$, SO_3, RCO^+, CO_2	H_2O, OH^-, F^-, Cl^-, $RCOO^-$, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, NO_3^-, ROH, R_2O, RO^-, NH_3, RNH_2, N_2H_4
	Промежуточные
Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, SO_2, R_3C^+, BR_3, NO^+	$PhNH_2$, N_3^-, Br^-, SO_3^{2-}, пиридин
	Мягкие
RHal, ROTs, CH_3^+, RCH_2^+, Cu^+, Ag^+, Hg^{2+}, CH_3Hg^+, BH_3, хиноны, металлы (O)	RSH, R_2S, RS^-, HS^-, S^{2-}, I^-, SCN^-, CN^-, $S_2O_3^-$, R_3P
Br^+, I^+, HO^+, Br_2, I_2	$CH_2{=}CH_2$, бензол, R^-, H^-

3.2.2. ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА ЖМКО

Органические реакции. Проиллюстрируем, каким образом данные табл. 3.1 можно использовать для предсказания положения равновесия. Метанол и метилиодид формально можно представить как продукты нейтрализации мягкой кислоты CH_3^+ основаниями OH^- (жесткое) и I^- (мягкое). Тогда на основании принципа ЖМКО можно «предсказать», что в реакции метанола с йодоводородом равновесие должно быть сдвинуто вправо, так как при этом образуются связи, соответствующие взаимодействию «мягкий– мягкий» и «жесткий – жесткий».

$$\underset{\text{м—ж}}{CH_3{-}OH}\,(\text{газ}) + \underset{\text{ж—м}}{H{-}I}\,(\text{газ}) \overset{K}{\rightleftharpoons} \underset{\text{м—м}}{CH_3I}\,(\text{газ}) + \underset{\text{ж—ж}}{H{-}OH}\,(\text{газ}),$$

$$K = \frac{[H_2O][CH_3I]}{[HI][CH_3OH]}.$$

И действительно, константа равновесия очень велика: $K \approx 10^9$ при 25°С.

В другой, приведенной ниже реакции происходит переход ацильного катиона ($CH_3C{=}O$, жесткая кислота) от мягкого основания

RS^- к жесткому основанию RO^- и поэтому равновесие «должно» быть сдвинуто вправо:

$$\underset{\text{ж—м}}{CH{-}C{\overset{\displaystyle O}{\lessgtr}}_{SR}} + \underset{\text{ж}}{RO^{\ominus}} \rightleftharpoons \underset{\text{ж—ж}}{CH_3C{\overset{\displaystyle O}{\lessgtr}}_{OR}} + \underset{\text{м}}{RS^{\ominus}}$$

И действительно, эксперимент показывает, что тиоэфиры очень легко реагируют с водой и спиртами в слабощелочной среде.

Принцип ЖМКО широко применяется в органической химии, и мы будем его использовать в последующих главах этой книги. Например, этот принцип очень полезен при описании путей реакции у амбидентных нуклеофилов, каковыми являются енолят-ионы, с электрофильными агентами (гл. 17):

енолят-ион + R-X $\xrightarrow{-X^{\ominus}}$ C(=O)–CH–R + C(O–R)=CH

а также амбидентных электрофилов, например α,β-ненасыщенных карбонильных соединений, с нуклеофилами (гл. 16):

винилалкилкетон + $Y^{\ominus}$ ⟶ C(O$^{\ominus}$)(Y)(R) + Y–CH$_2$–CH=C(O)–R

В первом случае в енолят-ионе углеродный нуклеофильный центр мягче, чем кислородный, и поэтому выход продукта алкилирования по углероду выше, если «кислотная часть» электрофила R—X (т. е. R^+) является более мягкой кислотой Льюиса. Во второй реакции чем мягче нуклеофил Y^-, тем выше его сродство к более мягкому электрофильному центру — β-углеродному атому, а не к более жесткому карбонилу. Поэтому для мягких нуклеофилов возрастает роль присоединения по β-атому C=C-связи (*реакция Михаэля;* см. гл. 16).

Симбиоз. На жесткость и мягкость донорного и акцепторного атомов в основаниях и кислотах соответственно оказывает влияние жесткость или мягкость заместителей, имеющихся в молекуле еще до образования аддукта. Этот эффект получил название «*симбиоз*». Суть его состоит в том, что мягкие заместители делают кислоты и основания более мягкими, жесткие заместители делают их более жесткими. Например, $[Co(NH_3)_5F]^{2+}$ более стабилен, чем

$[Co(NH_3)_5I]^{2+}$, поскольку жесткое основание NH_3 как бы увеличивает жесткость кобальта, делая его более склонным к присоединению фторида, а не йодида. С другой стороны, если аммиак заменить на мягкий лиганд CN^-, то стабильность инвертируется; $[Co(CN)_5I]^{3-}$ стабилен, а $[Co(CN)_5F]^{3-}$ не существует.

3.2.3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИНЦИПА ЖМКО

Первоначально принцип ЖМКО рассматривался как сугубо качественный подход, основанный лишь на рациональном объяснении ряда «повседневных наблюдений». Пирсон в своих статьях убеждал не использовать термин «теория», а рассматривать концепцию ЖМКО лишь как «полезный для химии качественный принцип». Тем не менее теоретики всегда пытались придать этому принципу больше физического смысла и поставить его хотя бы на полуколичественную основу. Благодаря этому принцип ЖМКО в настоящее время можно описать количественно.

Для количественного описания взаимодействия между кислотой и основанием Льюиса вводятся понятия абсолютной жесткости и абсолютной электроотрицательности молекул. Смысл этих понятий пояснен на рис. 3.1. *Абсолютная жесткость* (G) — это величина энергетической щели между граничными МО молекул:

$$G = -[\varepsilon(\text{ВЗМО}) - \varepsilon(\text{НСМО})].$$

Абсолютная электроотрицательность молекулы (χ) характеризуется положением средней точки между уровнями НСМО и ВЗМО:

$$\chi = -[\varepsilon(\text{ВЗМО}) + \varepsilon(\text{НСМО})]/2.$$

Чем больше величина G, тем молекула «жестче». Чем больше величина χ, тем молекула более электроотрицательна.

При взаимодействии кислоты А с основанием В происходит образование донорно-акцепторного комплекса АВ (реакция ((3.2)). Можно полагать, что прочность комплекса АВ, т. е. сила кислотно-основного взаимодействия, будет определяться степенью переноса заряда от В к А. *Степень переноса заряда* (ΔN) имеет размерность долей электрона и связана с абсолютной жесткостью и абсолютной электроотрицательностью следующим соотношением:

$$\Delta N = (\chi_A - \chi_B)/(G_A + G_B). \qquad (3.3)$$

Это соотношение показывает, что величина ΔN будет тем больше, чем больше разность электроотрицательностей между молекулами

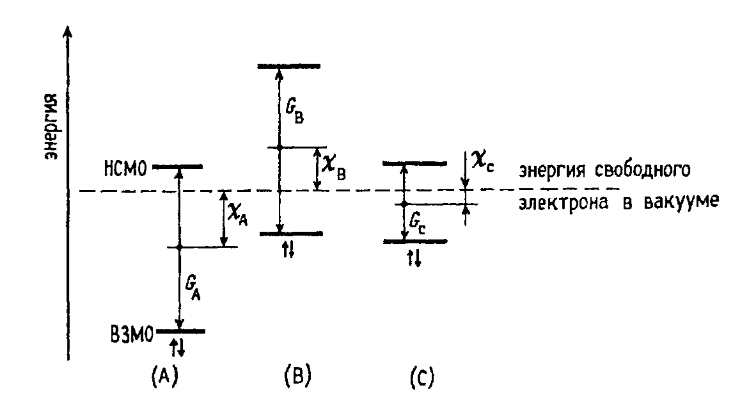


Рис. 3.1. Абсолютная жесткость и абсолютная электроотрицательность молекул. Молекула С мягче молекул А и В. Молекулы А и В имеют одинаковую жесткость, но электроотрицательность молекулы А больше, чем электроотрицательность молекулы В

кислоты и основания, и тем меньше, чем больше жесткость взаимодействующих молекул кислоты и основания.

По смыслу разность электроотрицательностей представляет собой термодинамическую движущую силу переноса заряда от основания к кислоте, а сумма абсолютных жесткостей является мерой сопротивляемости молекул А и В переносу заряда, т. е. связана с их поляризуемостью.

В общем, образование аддукта между кислотой и основанием Льюиса зависит от трех факторов:

1) орбитального взаимодействия, которое можно в первом приближении свести к взаимодействию граничных орбиталей;

2) кулоновского взаимодействия, особенно сильного, когда реагенты имеют противоположные заряды;

3) пространственных препятствий.

При проведении реакции в растворе существует и четвертый фактор, который обобщенно называется *сольватацией*.

Орбитальное и кулоновское взаимодействия описываются выражением (3.3), поскольку величина G связана с энергией граничных МО, а величина χ — с зарядом молекулы (чем больше положительный заряд, тем молекула более электроотрицательна).

Влияние сольватации будет кратко рассмотрено в этом разделе ниже. Пока же мы более подробно остановимся на первых двух факторах: взаимодействии граничных орбиталей и кулоновском

притяжении, и будем считать, что пространственные факторы и сольватация несущественны.

Взаимодействие граничных орбиталей. В реакции донора электронов (основания Льюиса) с акцептором электронов (кислота Льюиса) происходят парные взаимодействия между всеми орбиталями донора и акцептора, которые подходят друг другу по симметрии, но все же главный вклад в общую энергию возмущения вносит взаимодействие между *граничными орбиталями* (разд. 2.3.6) ВЗМО донора (основания) и НСМО акцептора (кислоты). Поэтому при качественном описании любого кислотно-основного взаимодействия достаточно ограничиться рассмотрением лишь взаимных возмущений ВЗМО донора и НСМО акцептора. Если сравниваются две пары: кислота–основание, и энергия электростатического взаимодействия для каждой пары одинакова, то определяющей силу кислотно-основного взаимодействия будет энергия возмущения граничных орбиталей.

На рис. 3.2 схематически представлены четыре возможных случая в зависимости от взаимного расположения по высоте (энергии) НСМО кислоты и ВЗМО основания. Выводы из этих схем справедливы как для заряженных, так и для незаряженных кислот и оснований Льюиса, поскольку взаимодействия граничных орбиталей существуют независимо от того, есть общий заряд или нет. Из рисунка видно, что благодаря взаимодействию граничных орбиталей наибольшая стабилизация комплекса AB получается для кислоты с относительно низкой энергией НСМО и основания с относительно высокой энергией ВЗМО (взаимодействие «мягкий–мягкий»). В этом случае НСМО (A) ВЗМО (B) близки по энергии,

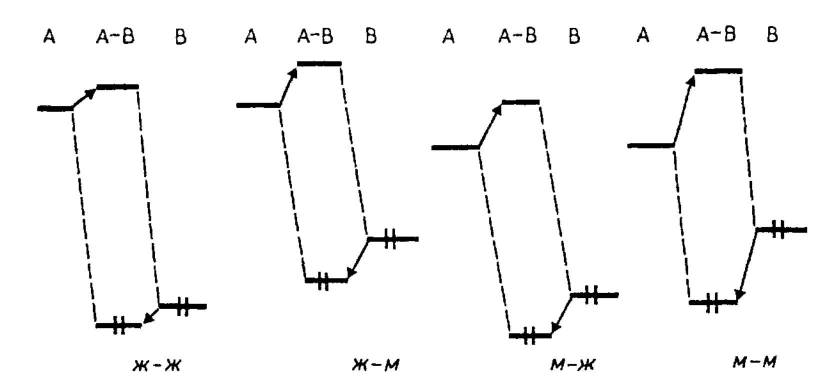


Рис. 3.2. Четыре возможных случая взаимодействия граничных орбиталей при кислотно-основной нейтрализации (НСМО кислоты A, ВЗМО основания B)

т. е. энергия возмущения имеет большую величину. К кислотам с низкой энергией НСМО относятся ионы тяжелых металлов с пустой *s*-орбиталью (Cu^+, Ag^+, Hg^{2+}) или нейтральные молекулы (Br_2, I_2, тетрацианэтилен $(CN)_2C{=}C(CN)_2$), а к основаниям с высокой энергией ВЗМО – CN^-, RS^-, R_3P, оксид углерода (CO) и т. д. (т. е. мягкие реагенты по табл. 3.1).

Левая диаграмма на рис. 3.2 соответствует типу взаимодействия «жесткий–жесткий». Здесь энергетическое различие между НСМО (А) и ВЗМО (В) настолько велико, что возмущение при взаимодействии этих орбиталей получается очень слабым. Орбитальное взаимодействие не может обеспечить достаточную стабилизацию комплекса АВ, и если этот комплекс не распадается, то только из-за того, что А и В удерживаются вместе электростатическим притяжением (см. ниже).

Поскольку большинство ионов и молекул (за исключением H^+, He^{2+}, Li^{3+} и т. п.) имеют и ВЗМО, и НСМО (или соответствующие им атомные орбитали в случае одноатомных частиц), в принципе, любое вещество амфотерно. Чтобы определить, какое из данных соединений будет кислотой, а какое основанием, нужно оценить относительную энергию ВЗМО и НСМО для обоих соединений, помня при этом, что наиболее эффективно с образованием связи, близкой к ковалентной, реагируют орбитали, близкие друг к другу по энергии. Для иллюстрации относительности терминов «кислотность» и «основность» рассмотрим ВЗМО и НСМО трех гипотетических молекул А, В и С в произвольной шкале энергий (см. рис. 3.1). ВЗМО (В) значительно ближе к НСМО (С), чем НСМО (В) к ВЗМО (С), следовательно, более вероятно, что В поведет себя как основание по отношению к С, а С – как кислота по отношению к В. С другой стороны, энергетическое различие между ВЗМО (А) и НСМО (С) меньше, чем между ВЗМО (С) и НСМО (А), и таким образом, С по отношению к А является основанием. Когда разность энергий между ВЗМО одной молекулы и НСМО второй молекулы примерно равна разности энергий НСМО первой молекулы и ВЗМО второй молекулы, возникает новое явление, которое называется «*двусторонним (обратным) связыванием*». В этом случае образуются очень прочные аддукты, но нельзя точно сказать, какая из образующих их молекул является кислотой, а какая основанием. Двустороннее (обратное) связывание очень распространено в комплексах переходных металлов с органическими молекулами (гл. 27) и играет большую роль в *перициклических процессах* (гл. 25).

Электростатическое взаимодействие. Взаимодействие по типу «мягкий–мягкий» можно трактовать как частичный перенос заряда

с ВЗМО основания на НСМО кислоты. В этом случае при взаимодействии между кислотой и основанием проявляется *орбитальный контроль* (ср. разд. 2.3.5, гл. 2). Кулоновское взаимодействие стабилизирует аддукт за счет электростатических сил дальнего действия. Если аддукт стабилен именно из-за кулоновского взаимодействия, а орбитальные взаимодействия играют второстепенную роль, то говорят, что в реакции проявляется *зарядовый контроль* (разд. 2.3.5, гл. 2). Зарядовый контроль характерен для взаимодействия по типу «жесткий–жесткий» (см. рис. 3.2), когда абсолютные жесткости взаимодействующих молекул велики.

Согласно принципу ЖМКО, жесткие основания (OH^-, F^-, NH_3, RNH_2 и т. д.) предпочитают реагировать с жесткими кислотами (H^+, Li^+, Na^+, BF_3, $AlCl_3$ и т. д.). Предпочтительность взаимодействия «мягкий–мягкий» понятна: она является следствием сильного взаимодействия ВЗМО–НСМО. Но как объяснить предпочтительность взаимодействия «жесткий–жесткий»? Из уравнения (3.3) следует, что с учетом величин G_A и G_B выбор «жесткий–мягкий», казалось бы, предпочтительнее, чем «жесткий–жесткий».

Объяснение состоит в учете степени взаимодействия между ВЗМО и НСМО в данной молекуле кислоты или основания. Жесткое основание имеет электронную пару на низколежащей ВЗМО; эта пара очень трудно поляризуется, так как НСМО основания далеко от ВЗМО этого же основания. Поляризуемость — это степень деформации электронных облаков молекулы под влиянием внешнего поля приближающейся молекулы кислоты. Для легкой деформируемости требуется наличие в данной молекуле близко расположенных ВЗМО и НСМО, легко смешивающихся в результате возмущения. Если пара плохо поляризуема, то это означает, что она прочно удерживается на ВЗМО и создает сильное электростатическое поле. Аналогично, если в кислоте первая пустая орбиталь лежит высоко, то электроны на занятых орбиталях также плохо поляризуемы и «плотность пустой орбитали» велика. Таким образом, оба жестких реагента характеризуются низкой поляризуемостью и сильным электростатическим полем.

На рис. 3.3 приведены электростатические взаимодействия для четырех возможных случаев кислотно-основной нейтрализации. При столкновении молекул жесткой кислоты и жесткого основания происходит сильная стабилизация, с избытком компенсирующая слабую стабилизацию, обусловленную взаимодействием граничных орбиталей. Если в реакцию вовлекается мягкий компонент, то диффузная (из-за близости ВЗМО и НСМО) природа его электронной оболочки приводит к уменьшению электростатического притяжения к противоиону Это связано с тем, что полная

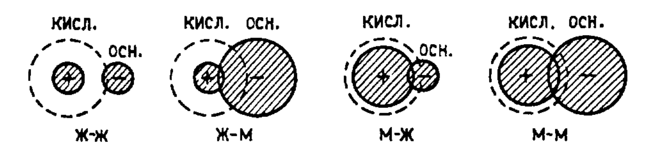


Рис. 3.3. Электростатическое взаимодействие (по Салему) в четырех возможных случаях кислотно-основной нейтрализации. Пунктиром показаны «размеры» НСМО

энергия притяжения, пропорциональная $1/R$, где R — расстояние между зарядами, достигается только тогда, когда ионные сферы не проникают друг в друга, так как по электростатической теореме Гаусса часть отрицательного заряда, которая не находится вне положительной сферы, не будет испытывать полного притяжения этой сферы.

Сольватация. В определении свойств жестких и мягких кислот и оснований огромную роль играет растворитель. Поскольку Li^+ — жесткая кислота, мы говорим, что ему должно соответствовать высокое значение НСМО. На самом деле расчет изолированного иона Li^+ показывает, что пустая $2s$-орбиталь расположена гораздо ниже по энергии, чем орбитали больших по размерам и предположительно более мягких ионов. Подобным образом ВЗМО небольших анионов (OH^-, F^-) в газовой фазе расположены достаточно высоко, как и следовало ожидать, учитывая сильное отталкивание между электронами, сконцентрированными в малом объеме. Таким образом, изолированные ионы Li^+, OH^-, F^- имеют орбитальные характеристики, которые мы приписывали мягким системам.

Жесткость малым ионам придает только сольватация протонными растворителями (симбиоз; см. разд. 3.2.2).

Плотная «положительная» сольватная оболочка (например, из молекул воды, ориентированных атомами водорода к иону) протонных растворителей понижает ВЗМО малых анионов. «Отрицательная» сольватная оболочка (молекулы воды ориентированы атомами кислорода к иону) повышает энергию НСМО малых катионов. Следовательно, жесткость малых ионов можно рассматривать как «приобретенную». Кроме того, малые ионы приобретают жесткость в начале кислотно-основной реакции при прямом взаимодействии с партнером, электростатическое поле которого оказывает стабилизирующее влияние, подобно влиянию протонных растворителей.

Катион Li^+ в водном растворе легко сделать мягкой кислотой, введя его во внутреннюю полость молекулы краун-эфира (см. гл. 11) или криптанда. Тогда, благодаря низкой НСМО Li^+, ион ведет себя

так, как будто он изолирован и по размерам больше, чем на самом деле:

внутренняя полость, по размерам соответствующая катиону Li^+

[2,1,1]-криптанд

$\overset{\oplus}{Li}(OH_2)_n$

жесткая кислота в водном растворе

$Li^{\oplus}$

мягкая кислота в водном растворе

3.3. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ БРЕНСТЕДА

3.3.1. СИЛА КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Способность кислот и оснований Льюиса взаимодействовать друг с другом определяется их абсолютной «жесткостью» и абсолютной электроотрицательностью. Понятия «сильная кислота Льюиса» или «слабая кислота Льюиса» мало характеристичны, поскольку «сила кислоты» зависит от типа основания-партнера, а «сила основания» связана с типом взаимодействующей с ним кислоты.

С другой стороны, для характеристики кислот и оснований Бренстеда широко используются термины «сильный» и «слабый». Если равновесие (3.1) полностью сдвинуто вправо, то можно сделать вывод, что основание B сильнее основания A^- или, по-другому, кислота BH^+ слабее кислоты AH. Сила бренстедовских кислот и оснований зависит от среды, т. е. от растворителя. Это связано с тем, что молекулы растворителя сами являются основаниями или кислотами Бренстеда. Например, если растворить кислоту HA или основание B в воде, то в растворе как кислота, так и основание будут в определенной степени ионизированы:

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+, \tag{3.4}$$

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-. \tag{3.5}$$

Степень ионизации характеризует силу кислоты или основания в водном растворе. В разбавленных водных растворах HCl диссоциирует полностью. Поэтому если постепенно добавлять в водный раствор HCl крепкий раствор NaOH (чтобы объем при добавлении практически не менялся) и по мере добавления измерять электропроводность нейтрализуемого раствора, то будет наблюдаться картина, описываемая кривой *1* на рис. 3.4.

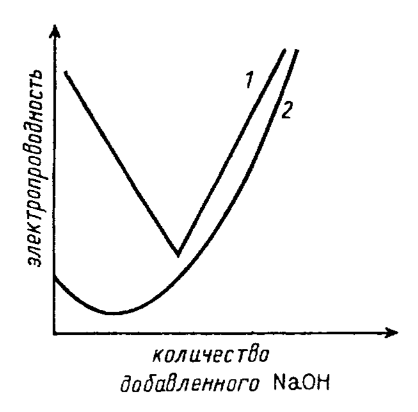


Рис. 3.4. Зависимость электропроводности раствора сильной (*1*) и слабой (*2*) кислоты от количества добавленного основания. (Кривые кондуктометрического титрования)

В первом приближении электропроводность пропорциональна числу ионов в растворе и особому характеризующему их параметру, который называется *подвижностью иона.* Сольватированный протон и гидроксильный ион как ионы небольших размеров имеют очень высокую подвижность, поэтому нейтрализация сильного электролита HCl приводит к связыванию сильно подвижных ионов и замене их менее подвижными частицами. В ходе нейтрализации ионы водорода заменяются значительно менее подвижными ионами натрия ($HCl \rightarrow NaCl$) и электропроводность уменьшается. Увеличение электропроводности после точки эквивалентности обусловлено накоплением подвижных ионов OH^- из избыточного количества NaOH.

Иная ситуация наблюдается при нейтрализации уксусной кислоты (рис. 3.4, кривая *2*). Уменьшение электропроводности при добавлении первых порций щелочи соответствует нейтрализации ионов водорода, которые имеются в исходном растворе вследствие равновесия ионизации (3.4). Однако в исходном растворе кислоты ионов водорода мало. После того как они израсходованы по реакции (3.6), электропроводность начинает снова возрастать, так как недиссоциированные молекулы кислоты превращаются в ацетатные ионы, — реакция (3.7):

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O, \qquad (3.6)$$

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O. \qquad (3.7)$$

Таким образом, в водных растворах сильных кислот (HCl) истинным носителем кислотных свойств является протон (точнее, ионы H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$ и т. п.), а в растворах слабых кислот (CH_3COOH) — как H_3O^+, так и недиссоциированная молекула кислоты. Аналогично в водных растворах сильных оснований единственно присутствующим основанием будет гидратированный ион OH^- (уравнение (3.5)), а в растворах слабых оснований — как ион OH^-, так и молекула B. Понимание такого различия необходимо, при рассмотрении кислотного и основного катализа, например в реакциях карбонильных соединений (см. разд. 3.3.6).

3.3.2. КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ В ВОДЕ

Если воду подвергнуть многократной перегонке в кварцевой или платиновой посуде, то оказывается, что, несмотря на такую тщательную очистку, вода все же сохраняет небольшую, но вполне определенную способность проводить электрический ток. Это обусловлено *самоионизацией* воды:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-. \tag{3.8}$$

Самоионизация наблюдается и для метанола, уксусной кислоты, жидкого аммиака и многих других протонных растворителей. С другой стороны, такие растворители, как жидкий SO_2, бензол, диоксан самоионизироваться не могут. Этот процесс характерен для амфотерных растворителей. Другое название самоионизации — *автопротолиз*.

Константа равновесия (3.8) при строгой термодинамической записи имеет вид

$$K_a^0 = \frac{a_{H_3O^+}^{\text{отн}} \cdot a_{OH^-}^{\text{отн}}}{(a_{H_2O}^{\text{отн}})^2}, \tag{3.9}$$

где $a_X^{\text{отн}} = a_X^{\text{равн}}/a_X^{\circ}$ — относительная активность частицы X в равновесной смеси; $a_X^{\text{равн}}$ — абсолютная активность X в равновесной смеси и a_X° — абсолютная активность X в термодинамическом состоянии системы, принятом за стандартное.

Поскольку степень протекания реакции (3.8) очень мала, относительная активность самой воды при равновесии будет очень мало отличаться от единицы ($a_{H_2O}^{\text{отн}} \approx 1$), если в качестве стандартного состояния взять гипотетическую чистую неонизированную воду. Кроме того, поскольку равновесие реакции (3.8) очень сильно сдвинуто влево, коэффициенты активности ионов H_3O^+ и OH^- в чистой воде будут также близки к единице. Поэтому

относительные активности H_3O^+ и OH^- фактически равны их молярным концентрациям (если используется молярная шкала и в качестве стандартного состояния выбрана активность 1 моль/л). Отсюда

$$K_a^0 \sim K_{авто} = [H_3O^+][OH^-],$$

где $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$ — молярные концентрации; $K_{авто}$ — константа автопротолиза воды, равная $1{,}00 \cdot 10^{-14}$ моль^2/л^2 при 25°С.

Уравнение (3.8) показывает, что в чистой воде $[H_3O^+]=[OH^-]$, поэтому

$$[H_3O^+]=[OH^-]=\sqrt{10^{-14}}=10^{-7} \quad \text{при} \quad 25°\text{C}.$$

Для удобства концентрацию гидроксониевых ионов целесообразно приводить в виде отрицательного логарифма, который обозначается символом pH:

$$pH = -\lg[H_3O^+], \qquad (3.10)$$

Для чистой воды pH=7,00, в кислых растворах $[H_3O^+] > [OH^-]$ и $pH < 7$, а в щелочных $[H_3O^+] < [OH^-]$ и $pH > 7$.

Если $[H_3O^+]$ или $[OH^-]$ нельзя считать очень малыми, то молярные концентрации уже не равны активностям и нужно учитывать активность конкретного вида ионов.

Ниже для сравнения приведены константы автопротолиза некоторых других жидкостей ($pK_{авто} = -\lg K_{авто}$) при 25°С.

Система	$pK_{авто}$
Серная кислота $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$	2,9
Муравьиная кислота $2HCOOH \rightleftharpoons HCOOH_2^+ + HCOO^-$	6,2
Фтороводород $2HF \rightleftharpoons H_2F^+ + F^-$	10,7 (0°С)
Метанол $2CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$	16,7
Фторсульфоновая кислота $2FSO_3H \rightleftharpoons FSO_3H_2^+ + FSO_3^-$	17,4
Ацетонитрил $2CH_3CN \rightleftharpoons CH_3CNH^+ + CH_2{=}C{=}N^-$	19,5
Аммиак $2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$	27,7 (−50°С)

Диссоциацию кислоты АН в воде можно представить уравнением

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+. \qquad (3.11)$$

В полном виде термодинамическая константа равновесия этой реакции выражается соотношением (ср. (3.9))

$$K_{\text{а}}^{0}=\left(\frac{a_{\text{A}^-}^{\text{равн}}\cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{равн}}}{a_{\text{AH}}^{\text{равн}}\cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{равн}}}\right)\cdot\left(\frac{a_{\text{AH}}^{0}\cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{0}}{a_{\text{A}^-}^{0}\cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{0}}\right),$$

где $a_{\text{X}}^{\text{равн}}$ и a_{X}^{0} — абсолютные активности частиц X (X=A^-, H_3O^+, AH, H_2O) в равновесной смеси и в стандартном состоянии соответственно.

Относительная активность воды при состоянии равновесия ($a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{равн}}/a_{\text{H}_2\text{O}}^{0}$) не сильно изменяется при переходе от одной кислоты к другой (для разбавленных растворов) и при бесконечном разбавлении приближается к единице. Поэтому можно ввести так называемую *термодинамическую константу кислотности* $K_{\text{а}}^{0}$ (AH):

$$K_{\text{а}}^{0}(\text{AH})=\left(\frac{a_{\text{A}^-}^{\text{равн}}\cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{равн}}}{a_{\text{AH}}^{\text{равн}}}\right)\cdot\left(\frac{a_{\text{AH}}^{0}}{a_{\text{A}^-}^{0}\cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{0}}\right). \qquad (3.12)$$

Обычно используют шкалу молярности и за стандартное состояние принимают водный раствор, в котором активность X равна 1 моль/л при 25°С. Таким образом, в уравнении (3.12) можно сократить все размерности и член, в который входит a_{X}^{0}. Далее, если рассматривать процессы только в разбавленных растворах, то можно принять, что отношение коэффициентов активности одинаково для всех кислот и близко к единице. Тогда в качестве относительной меры силы кислоты в разбавленном водном растворе при данной температуре можно использовать *константу кислотности* $K_{\text{а}}$ (AH), которая определяется выражением

$$K_{\text{а}}(\text{AH})=\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}, \qquad (3.13)$$

где в квадратных скобках дана молярная концентрация частиц в состоянии равновесия при фиксированной температуре (обычно 25°С). Конечно, $K_{\text{а}}$ (AH) будет зависеть от концентрации AH, поскольку коэффициент активности связан с концентрацией, но, если нужно, термодинамический параметр $K_{\text{а}}^{0}$ (AH) можно получить экстраполяцией к бесконечному разбавлению.

Чем больше $K_{\text{а}}$ (AH), тем выше степень диссоциации (уравнение (3.11)) и тем сильнее кислота. Для характеристики кислотности удобно использовать отрицательный логарифм константы кислотности $\text{p}K_{\text{а}}$ (AH), или просто $\text{p}K_{\text{а}}$:

$$\text{p}K_{\text{а}}(\text{AH})=-\lg K_{\text{а}}(\text{AH}). \qquad (3.14)$$

Очевидно, чем больше $\text{p}K_{\text{а}}$, тем слабее кислота.

Таблица 3.2

Кислотность некоторых кислот в воде

Неорганические кислоты

Кислота	Формула	pK_a	Кислота	Формула	pK_a
Йодоводород	HI	−10	Сероводород	H_2S	7,0
Бромоводород	HBr	−9	Дигидрофосфат	$H_2PO_4^-$	7,20
Хлороводород	HCl	−7	Циановодород	HCN	9,21
Серная кислота	H_2SO_4	−3	Борная кислота	$B(OH)_3$	9,24
Азотная кислота	HNO_3	−1,4	Пероксид водорода	H_2O_2	11,7
Сульфаминовая кислота	NH_2SO_3H	0,99	Гидрофосфат	HPO_4^{2-}	12,4
Гидросульфат	HSO_4^-	2,0	Гидросульфид	HS^-	14,0
Фосфорная кислота	H_3PO_4	2,15	Вода	H_2O	15,7
Фтороводород	HF	3,18	Гидроксид[a]	OH^-	~21
Азотистая кислота	HNO_2	3,3	Аммиак	NH_3	~33
Угольная кислота	H_2CO_3	3,88			

Таблица 3.2. *Продолжение*

Органические кислоты

Кислота	Формула	pK_a
Пентацианоциклопентадиен	(structure; labels: NC, CN, NC, CN, NC, H)	−11
Трицианметан (цианоформ)	$HC(CN)_3$	~ −5
Метансульфоновая кислота	CH_3SO_3H	0
Тринитрометан (нитроформ)	$HC(NO_2)_3$	0
Трифторуксусная кислота	CF_3COOH	0,23
Трихлоруксусная кислота	CCl_3COOH	0,66
2,4,6-Тринитрофенол (пикриновая кислота)	(structure; labels: O_2N, NO_2, OH, NO_2)	0,71
Дихлоруксусная кислота	$CHCl_2COOH$	1,26
Циануксусная кислота	$CNCH_2COOH$	2,47
Хлоруксусная кислота	$CH_2ClCOOH$	2,86
Муравьиная кислота	$HCOOH$	3,75
2,4-Динитрофенол	(structure; labels: O_2N, NO_2, OH)	4,09

Кислота	Формула	pK_a
Нитрометан	CH_3NO_2	10,2
Этантиол	C_2H_5SH	10,6
Дицианметан	$CH_2(CN)_2$	11,2
2,4,6-Тринитроанилин[б]	(structure; labels: O_2N, NO_2, $N\underline{H}_2$, NO_2)	12,2
Трифторэтанол	CF_3CH_2OH	12,4
Оксим ацетона[б]	$(CH_3)_2C{=}NOH$	12,4
2,4-Динитроанилин[б]	(structure; labels: O_2N, NO_2, $N\underline{H}_2$)	15,0
Ацетамид	CH_3CONH_2	15,1
Метанол	CH_3OH	15,5
Этанол	CH_3CH_2OH	15,9
Циклопентадиен	(structure; labels: H, H)	16,0
изо-Пропанол	$(CH_3)_2CHOH$	17,0
трет-Бутанол	$(CH_3)_3COH$	18,0

Бензойная кислота	C_6H_5COOH	4,20
Уксусная кислота	CH_3COOH	4,76
Триметилуксусная кислота	$(CH_3)_3CCOOH$	5,03
Тиофенол	C_6H_5SH	6,5
4-Нитрофенол	$O_2N{-}C_6H_4{-}OH$	7,15
2-Нитрофенол	$C_6H_4(NO_2)OH$	7,23
3-Нитрофенол	$O_2N{-}C_6H_4{-}OH$	8,36
Ацетилацетон[б]	$CH_3CO\underline{CH_2}COCH_3$	9
Гексафторпропан-2-ол	$(CF_3)_2CHOH$	9,3
Фенол	C_6H_5OH	10,0

4-Нитроанилин	$O_2N{-}C_6H_4{-}NH_2$	18,4
Ацетофенон[б]	$C_6H_5COC\underline{H_3}$	19
Ацетон	CH_3COCH_3	20
Фенилацетилен	$C_6H_5C{\equiv}C\underline{H}$	21
Этилацетат[б]	$C\underline{H_3}COOC_2H_5$	24
Ацетонитрил	CH_3CN	25
Ацетилен	$HC{\equiv}CH$	26
Анилин[б]	$C_6H_5N\underline{H_2}$	27
Трифенилметан[б]	$(C_6H_5)_3C\underline{H}$	31,5
Диметилсульфоксид	CH_3SOCH_3	33
Толуол[б]	$C_6H_5C\underline{H_3}$	~ 41
Бензол	C_6H_6	~ 43
Метан	CH_4	~ 50
Циклогексан	$(CH_2)_6$	~ 55
Циклопропен[в]	C_3H_4 (H, H)	~ 65

[а] Для реакции $OH^- + H_2O \rightleftharpoons O^{2-} + H_3O^+$;

[б] Подчеркнут самый «кислый» водород в молекуле;

[в] Для реакции превращения в сильноосновный антиароматический анион $C_3H_3^-$.

Из уравнений (3.10), (3.13) и (3.14) получаем

$$pK_a(AH) = pH - \lg\frac{[A^-]}{[AH]}, \qquad (3.15)$$

откуда следует, что величина pK_a равна тому значению pH раствора, при котором кислота ионизирована наполовину.

Для воды из уравнения (3.13) получаем

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{K_{авто}}{[H_2O]} = \frac{10^{-14}}{55{,}5}.$$

Таким образом, $pK_a(H_2O) = 15{,}7$ при 25°C. Эта величина характеризует кислотность молекул воды в водном растворе. Для гидроксониевого иона $pK_a(H_3O^+) = pK_{авто} - pK_a(H_2O) = 14 - 15{,}7 = -1{,}7$.

Определение констант кислотности кислот AH в воде с помощью прямого измерения концентраций A^- и AH возможно лишь в том случае, если кислотная диссоциация происходит в заметной, но не полной степени. Если кислота так слаба, что почти не диссоциирует, или так сильна, что диссоциирует фактически нацело, то в первом случае нельзя точно измерить $[A^-]$, а во втором [AH]. Для таких кислот используются косвенные методы определения кислотности (разд. 3.3.4). В табл. 3.2 приведены величины pK_a для некоторых кислот. Для кислот с $pK_a < 0$ или $pK_a > 20$ данные таблицы не очень точны. Однако некоторые значения pK_a определены с высокой степенью точности и экстраполированы к бесконечному разбавлению и поэтому представляют собой термодинамические величины pK_a^0 (HA) уравнение (3.12)).

Соответствующее выражение для константы ионизации основания в воде можно получить аналогичным образом из уравнения

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-.$$

Это уравнение совершенно ясно показывает, что происходит, когда сильное нейтральное основание растворяют в воде. *Константа основности* K_B определяется выражением

$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}.$$

Однако в настоящее время константы основности практически вышли из употребления. Они просто излишни, так как информация о силе основания B включена в константу кислотности сопряженной кислоты BH^+:

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+, \quad K_a(BH^+) = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}.$$

Таблица 3.3

Основность некоторых оснований в воде при 25°C

Неорганические основания B или B^-

Название	Формула	pK_a (BH)	Название	Формула	pK_a (BH)
Амид	NH_2^-	~ 33	Гидразин	NH_2NH_2	8,0
Оксид	O^{2-}	~ 21	Гидросульфид	HS^-	7,0
Гидроксид	OH^-	15,7	Гидроксиламин	NH_2OH	6,0
Сульфид	S^{2-}	14,0	Вода	H_2O	−1,74
Аммиак	NH_3	9,25			

Таблица 3.3. *Продолжение*

Органические основания B

Название	Формула	pK_a (BH)
1,8-Бис(диэтиламино)-2,7-диметоксинафталин	Et_2N, NEt_2, CH_3O, OCH_3	16,3
Гуанидин	$NH{=}C(NH_2)_2$	13,6
Ацетамидин	$NH{=}C(CH_3)NH_2$	12,4
1,8-Бис(диэтиламино)-нафталин	Et_2N, NEt_2	12,1
Хинуклидин	N	11,15
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	10,8
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	10,7
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	10,7
Метиламин	CH_3NH_2	10,66
Этиламин	$C_2H_5NH_2$	10,65
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH$	0,9
Окись пиридина	$N \rightarrow O$	0,8
Ацетанилид	$CH_3CONHC_6H_5$	0,4
Мочевина	NH_2CONH_2	0,2
Ацетамид	CH_3CONH_2	0
2-Нитроанилин	NH_2, NO_2	– 0,25
Азулен		– 1,7
Диметилсульфоксид	CH_3SOCH_3	– 1,8
Метанол	CH_3OH	– 2,0
трет-Бутанол	$(CH_3)_3COH$	– 3,8

Триметиламин	$(CH_3)_3N$	9,80	2,4-Динитроанилин	O_2N–, –NH_2, NO_2	– 4,5
Имидазол		7,03	Этанол	C_2H_5OH	– 5,1
			Диэтиловый эфир	$(C_2H_5)_2O$	– 5,1
Пиридин		5,2	Уксусная кислота	CH_3COOH	– 6,2
			Бензальдегид	C_6H_5CHO	– 7,1
			Ацетон	CH_3COCH_3	– 7,2
N-Метиланилин	–$NHCH_3$	4,85	Антрахинон		– 8,27
Анилин	$C_6H_5NH_2$	4,60			
2-Хлоранилин	–NH_2, Cl	2,64	2,4,6-Тринитроанилин	O_2N–, NO_2, –NH_2, NO_2	– 9,41
3-Нитроанилин	–NH_2, O_2N	2,47	Ацетонитрил	CH_3CN	–10,1
			Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	–11,3
4-Нитроанилин	O_2N–, –NH_2	0,99	Нитрометан	CH_3NO_2	–11,9

Другими словами, один и тот же параметр — константа кислотности K_a кислоты АН или BH^+ — является мерой не только силы АН или BH^+ как доноров протона, но и силы A^- или В как акцепторов протона.

Сильной кислоте АН или BH^+ соответствуют слабое сопряженное основание A^- или В; в этом случае величина pK_a мала или даже отрицательна. Сильному основанию A^- или В соответствует слабая кислота АН или BH^+, в этом случае pK_a имеет большое положительное значение. Так же как pH используется в качестве меры не только концентрации H^+, но и концентрации OH^-, так и pK_a описывают не только силу A^- или В как оснований, но и силу АН и BH^+ как кислот. В табл. 3.3 приведены значения pK_a для некоторых оснований. Как и для кислот, непосредственно измерить силу оснований можно лишь в узком интервале pK_a (BH^+). За пределами этого интервала основность определяется косвенными методами, поэтому значения pK_a (BH^+) вне интервала примерно от -2 до 17 не являются точными.

3.3.3. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.3.3.а. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Общепринятой мерой силы кислоты или основания является pK_a (АН) или pK_a (BH^+), которые связаны со стандартной свободной энергией кислотно-основного равновесия соотношением

$$2{,}3RT \cdot pK_a = -2{,}3RT \lg K_a = \Delta G^\circ_T,$$

где ΔG°_T — изменение стандартной свободной энергии при переходе от реагентов к продуктам, т. е. от $AH + H_2O$ к $A^- + H_3O^+$ или от $BH^+ + H_2O$ к $B + H_3O^+$ для случая водных растворов при температуре T. Если T = 298 K, то $2{,}3RT$ = 1,36 ккал/моль, следовательно,

$$\Delta G^\circ_{298K} = 1{,}36 pK_a \text{ (ккал/моль)}. \qquad (3.16)$$

Свободная энергия связана с изменением стандартной энтальпии (ΔH°) и стандартной энтропии (ΔS°) кислотно-основной реакции при температуре T соотношением, которое называется *главным уравнением термодинамики:*

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

Величины ΔG° и, следовательно, pK_a отражают первый и второй законы термодинамики способом, наиболее удобным для

химического применения. Когда необходимо узнать, пойдет ли реакция в данном направлении, мы должны определить ΔG для реакции начальное состояние (реагенты) $\rightarrow$ конечное состояние (продукты):

$$\Delta G = G_{\text{продукты}} - G_{\text{реагенты}}.$$

Если ΔG отрицательна, то реакция имеет естественную тенденцию происходить спонтанно в направлении от реагентов к продуктам; если ΔG положительна, то реакция не будет происходить самопроизвольно, но обратная реакция будет спонтанной. Ни ΔH ни ΔS не являются ни в каком смысле «более фундаментальными», чем ΔG. Тем не менее разделение ΔG на ΔH и ΔS позволяет глубже понять суть данного химического процесса. В этом разделе мы кратко рассмотрим смысл понятий «энтальпия» и «энтропия», а в следующем разделе проанализируем их роль в кислотно-основном взаимодействии в водной среде.

Энтальпия. Энтальпию, или теплосодержание, данного соединения (H), так же как и свободную энергию (G), нельзя рассчитать или определить в абсолютном смысле. Можно измерить лишь *изменение* энтальпии, сопровождающее данную реакцию. Если $\Delta H < 0$, реакция экзотермична, если $\Delta H > 0$, реакция эндотермична. Когда ΔS для каждой из отдельных реакций в рассматриваемой серии реакций малы по величине, $\Delta G \approx \Delta H$ и изменение энтальпии достаточно хорошо характеризует направление и скорость реакции. Более того, если ΔS велики по абсолютной величине, но для каждой отдельной реакции в рассматриваемой серии они одинаковы, то изменение энтальпии может служить мерой относительной легкости протекания каждой реакции. Случаи, когда в серии реакции $\Delta S \simeq 0$ или $\Delta S \approx \text{const}$, встречаются довольно часто, и тогда в качестве «движущей силы» реакции рассматривают изменение энтальпии, т. е. степень экзотермичности или эндотермичности процесса. Это особенно важно потому, что изменение энтальпии легко измерить с помощью калориметра и получить такие ценные термохимические данные, как теплоты образования соединений из элементов ($\Delta H_{\text{обр}}$), энергии диссоциации связей в молекулах (D), теплоты $\Delta H_{\text{сгор}}$) и т. д. В последующих главах при анализе связи строения с реакционной способностью молекул мы будем широко использовать энтальпии реакций.

Энтропия. Многие процессы происходят самопроизвольно, несмотря на то что являются эндотермическими, т. е. идут с

поглощением теплоты из окружающей среды. Например, KCl самопроизвольно растворяется в воде, хотя для этого процесса $\Delta H > 0$. Это происходит из-за того, что второй член в главном уравнении термодинамики, $T\Delta S$, по абсолютной величине превосходит ΔH и поэтому ΔG становится отрицательной. Величина $\Delta H/T$ характеризует изменение энтропии окружающей среды, величина ΔS — изменение энтропии в изучаемой системе (раствор в колбе), $\Delta G/T$ — в окружающей среде плюс раствор в колбе (вся вселенная). Спонтанный процесс увеличивает энтропию всей вселенной; хотя при этом взятые в отдельности энтропии окружающей среды или изучаемой системы могут уменьшаться.

В противоположность энтальпии и свободной энергии соединения и сами элементы, их составляющие, имеют *абсолютную энтропию*. Это связано с тем, что по третьему закону термодинамики энтропия идеального кристалла при 0 К равна нулю. Следовательно,

$$\Delta S_T^\circ = (\text{сумма } S_T^\circ \text{ продуктов} - \text{сумма } S_T^\circ \text{ реагентов}).$$

Энтропию измеряют калориметрически из зависимости теплоемкости соединений или элементов от температуры. Это гораздо более сложный эксперимент, чем определение ΔH.

В основном электронном состоянии энтропия любого элемента, молекулы, кристалла и т. д. может быть представлена суммой трех слагаемых:

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} + S_{\text{кол}},$$

где $S_{\text{пост}}$ — энтропия, связанная с поступательным движением молекул (мера рассеивания частиц по объему раствора в колбе);

$S_{\text{вращ}}$ — энтропия, связанная с внутренним вращением вокруг σ-связей в молекуле и с вращением всей молекулы как целого волчка;

$S_{\text{кол}}$ — энтропия, связанная с колебаниями атомов в молекуле (растяжение и сжатие связей, деформационные колебания и т. д.).

Если в результате реакции увеличивается общее число частиц по сравнению с их числом до реакции, то энтропия поступательного движения возрастает [$\Delta S_{\text{пост}} = S_{\text{пост; продукты}} - S_{\text{пост; реагенты}} > 0$], если число частиц уменьшается, то $\Delta S_{\text{пост}} < 0$, если число частиц не изменяется, то $\Delta S_{\text{пост}} \approx 0$.

Например:

$$(CH_3)_3COH \rightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2O \quad (\Delta S^\circ = 37{,}3 \text{ ккал/моль})$$

трет-бутанол изобутен

1, 3, 5-триоксан → $3CH_2{=}O$ формальдегид ($\Delta S^\circ = 83{,}6$ ккал/моль)

(реакция Дильса–Альдера) ($\Delta S^\circ = -47{,}8$ ккал/моль)

цис-метилкротонат → *транс*-метилкротонат ($\Delta S^\circ = 0{,}5$ ккал/моль)

Последний пример показывает, что при изомеризациях энтропия поступательного движения не изменяется.

Если в продукте реакции возникают возможности для более свободных колебаний атомов, то колебательная энтропия возрастает. Например:

хлорциклопропан → хлористый аллил ($\Delta S^\circ = 4{,}9$ ккал/моль)

бицикло[2.2.0]гексан → гексадиен-1,5 ($\Delta S^\circ = 16{,}8$ ккал/моль)

Однако когда продукты реакции очень похожи на реагенты, энтропия почти не изменяется, поскольку как $\Delta S_{\text{пост}}$, так и $\Delta S_{\text{кол}}$ приблизительно равны нулю.

цис-1,2-диметилциклопропан → *транс*-1,2-диметилциклопропан ($\Delta S^\circ = 0{,}4$ ккал/моль)

Уменьшение энтропии в приведенной ниже реакции изомеризации объясняется тем, что в продукте реакции внутреннее вращение

вокруг связи C_1-C_5 невозможно, а в реагенте возможно, хотя и заторможено относительно большими размерами циклопропильной группы.

$$\text{изопропенилциклопропан} \longrightarrow \text{1-метилциклопентен} \quad (\Delta S^\circ = -3{,}7\ \text{ккал/моль})$$

Для расчета энтропии, связанной с вращением целой молекулы, необходимо определить ее момент инерции и число симметрии σ (т. е. число неразличимых ситуаций, которое можно получить вращением молекулы как целого; например, для $H-Cl$ $\sigma = 1$, для Br_2 $\sigma = 2$, для этилена $\sigma = 4$, для этана $\sigma = 6$ и т. д.). Момент инерции рассчитывают из длин связей и углов между связями, которые экспериментально определяют по данным дифракции электронов и молекулярной спектроскопии. Для больших, гибких органических молекул такие расчеты очень затруднительны.

Приведенные выше значения ΔS° для разных реакций, а также расчеты вкладов в общую энтропию, которые возможна для простых молекул, показывают, что во всех случаях

$$S_{\text{пост}} > S_{\text{вращ}} > S_{\text{кол}}.$$

3.3.3.6. ТЕРМОДИНАМИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В табл. 3.4 приведены термодинамические параметры для диссоциации карбоновых кислот, фенолов и сопряженных кислот аминов в водном растворе.

Для карбоновых кислот ΔH° почти одинаковы и очень близки к нулю (т. е. диссоциация термонейтральна). Увеличение кислотности на 5 порядков при переходе от триметилуксусной к трихлоруксусной кислоте, таким образом, целиком связано с энтропийным членом ($-T\Delta S^\circ$) в главном уравнении термодинамики. Величина ΔS° зависит от того, в какой степени недиссоциированная кислота, с одной стороны, и диссоциированные ионы — с другой, нарушают структуру жидкой воды или способствуют ее дальнейшему упорядочиванию (молекулы воды собираются вокруг ионов).

В случае фенолов ситуация иная: для слабых кислот $\Delta H^\circ > 0$, но при введении электроноакцепторных заместителей ΔH° становится меньше, а для пикриновой кислоты процесс уже слабо экзотермичен. Одновременно и энтропия становится менее отрицательной. Это связано с тем, что электроноакцепторные заместители, полярные по своей природе, делают молекулу недиссоциированной

Таблица 3.4

Термодинамические параметры для диссоциации некоторых органических кислот в воде при 25°С

Кислоты	pK	ΔH° ккал/моль	ΔS° ккал/моль	$-T\Delta S^\circ$ ккал/моль	ΔG° ккал/моль
Карбоновые кислоты*					
Триметилуксусная, $(CH_3)_3CCOOH$	5,03	−0,7	−25,3	7,6	6,9
Уксусная, CH_3COOH	4,76	−0,2	−21,9	6,5	6,3
Бензойная, C_6H_5COOH	4,20	0,1	−18,7	5,6	5,7
Муравьиная, HCOOH	3,75	−0,1	−17,4	5,2	5,1
Циануксусная, $CNCH_2COOH$	2,47	−0,19	−14,3	4,2	3,3
Дихлоруксусная, $CHCl_2COOH$	1,26	−0,1	−0,6	1,8	1,7
Трифторуксусная, CF_3COOH	0,23	0	−1,0	0,3	0,3
Фенолы**					
Фенол, C_6H_5OH a	10,00	5,5	−27,2	8,1	13,6
3-Нитрофенол, 3-$NO_2-C_6H_4OH$	8,36	4,9	−21,8	6,5	11,4
4-Нитрофенол, 4-$NO_2-C_6H_4OH$	7,15	4,7	−17,1	5,1	9,8
2,4-Динитрофенол, 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3OH$	4,09	2,6	−9,8	2,9	5,5
Пикриновая кислота, 2,4,6-$(NO_2)_3C_6H_2OH$	0,71	−1,5	−6,0	1,8	0,3
Ионы аммония***					
Этиламмоний, $C_2H_5NH_3^+$	10,68	13,7	−3,1	0,9	14,6
NH_4^+	9,25	12,5	−0,5	0,1	12,6
Анилиний, $C_6H_5NH_3^+$	4,60	7,4	3,7	−1,1	6,3
2-Хлоранилиний, 2-Cl$-C_6H_4$ NH_3^+	2,64	6,0	8,1	−2,4	3,6

* Данные получены для 26 карбоновых кислот.

** Данные получены для 23 фенолов.

*** Данные получены для 21 анилиниевых и 11 пиридиниевых ионов.

кислоты более полярной (более похожей на диссоциированные ионы) и поэтому различие между недиссоциированной кислотой и ионами в способности разупорядочивать или упорядочивать структуру воды уменьшается. Уменьшение ΔH° и одновременное увеличение ΔS° в ряду фенолов приводит к тому, что интервал кислотности фенолов значительно больше, чем для карбоновых кислот ($\sim 10^9$ и $\sim 10^5$ соответственно, см. табл. 3.4).

Совершенно очевидно, что низкая кислотность аммониевых ионов главным образом связана с очень высокими положительными значениями ΔH°. Значения $T\Delta S^\circ$ в этом случае невелики и меняются в узком интервале около $T\Delta S^\circ = 0$.

Для карбоновых кислот и фенолов $T\Delta S^\circ > H^\circ$, а для протонированных аминов, наоборот, $\Delta H^\circ \gg T\Delta S^\circ$. Такое различие,

по-видимому, связано с зарядовым типом кислоты: карбоновые кислоты и фенолы электрически нейтральны, а соли аммония заряжены положительно. При диссоциации нейтральных кислот число ионов в правой части уравнения на два больше, чем в левой части, а при диссоциации положительно заряженных кислот дополнительные ионы не возникают:

$$\underset{\text{нет ионов}}{AH + H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{два иона}}{H_3O^+ + A^-}, \quad \underset{\text{один катион}}{BH^+ + H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{один катион}}{H_3O^+ + B}.$$

Поскольку ионы (и катион, и анион) сильно удерживают около себя молекулы растворителя, изменение энтропии при диссоциации нейтральных кислот должно быть более отрицательным, чем при диссоциации заряженных кислот, при которой дополнительные ионы не возникают.

Таким образом, изменение кислотности при переходе от одного класса соединений к другому или в серии структурно очень близких соединений может быть связано или только с энтропийными, или только с энтальпийными эффектами, или с обоими эффектами сразу. Поэтому при интерпретации на молекулярном уровне величин pK_a в растворах желательно знать величины ΔH и ΔS.

3.3.3.в. СРАВНЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ И ОСНОВНОСТИ В РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Изменение кислотности и основности при переходе от одного растворителя к другому связано с разными причинами, из которых главными являются: 1) различие кислотно-основных свойств растворителей, 2) различие в их полярности, 3) специфическая сольватация молекул и ионов. В данном разделе будут приведены некоторые примеры, иллюстрирующие принципы подхода к интерпретации влияния растворителя на кислотно-основное равновесие. Поскольку ΔH и ΔS в большинстве случаев неизвестны, мы будем опираться только на значение pK_a.

Влияние кислотно-основных свойств растворителя. Диапазон кислотности и основности в данной среде ограничен собственными амфотерными свойствами растворителя, т. е. «окном» между pK_a (S) и pK_a (SH^+) (символами S и SH^+ обозначены свободная и протонированная молекулы растворителя). В воде кислоты с $pK_a <\sim -2$ полностью диссоциированы. Вода нивелирует силу сильных кислот, ибо она «слишком основна», чтобы дифференцировать их. Так, серная и соляная кислоты, отличающиеся по силе на 6 порядков ($\Delta pK_a = 6$; см. табл. 3.2), в разбавленных водных растворах кажутся одинаково сильными (значения pK_a −3 и −7,

приведенные в табл. 3.2, получены не прямыми измерениями, а путем косвенной оценки). В отличие от них моно- и дихлоруксусная кислоты, очень близкие по величине pK_a (2,86 и 1,26 соответственно; см. табл. 3.2), сильно отличаются по степени диссоциации: в 0,1 М водном растворе первая диссоциирует на 11% (pH 1,96), а вторая — на 52% (pH 1,29). Такие близкие по pK_a кислоты легко дифференцируются в воде по той причине, что они представляют собой более слабые кислоты, чем HCl или H_2SO_4.

В уксусной кислоте, которая как основание слабее воды (см. табл. 3.3), нацело диссоциирует только хлорная кислота, а HNO_3 и HCl диссоциированы лишь в слабой степени. Таким образом, в слабоосновном растворителе HNO_3 и HCl ведут себя как слабые кислоты.

В соответствии с этим слабые кислоты в воде могут полностью диссоциировать в более основном растворителе, например, в жидком аммиаке или в алкиламинах. В этих растворителях все кислоты, у которых в воде p$K < 5$, т. е. более сильные, чем уксусная кислота, кажутся одинаково сильными, так как полностью диссоциируют. Таким образом, когда кислоту называют сильной или слабой на основании величины pK_a, определенной в воде, речь идет только о ее диссоциации в воде. В растворителях иной основности диссоциация будет другой. Некоторые данные по кислотности в разных растворителях приведены в табл. 3.5.

Растворитель соответствующим образом влияет также и на реакции оснований. Вода нивелирует силу оснований с pK_a (BH) > 16. Поэтому $NH_2^-K^+$, $C_2H_5O^-Li^+$ и $CH_3SOCH_2^-Na^+$ будут реагировать с водой, образуя соответствующие сопряженные кислоты NH_3, C_2H_5OH и CH_3SOCH_3 и стехиометрическое количество OH^-. Однако в менее кислотном растворителе, например $C_2H_5NH_2$, основания, более сильные, чем OH^-, не будут протонироваться.

Если взять растворитель более кислотный, чем вода, то основания, которые были слабыми в воде, будут эффективно протонироваться. Например, в H_2SO_4 слабоосновные в воде ароматические амины почти полностью протонированы:

$$H_2SO_4 + ArNH_2 \rightleftharpoons HSO_4^- + ArNH_3^+.$$

В серной кислоте даже такие соединения, как азотная кислота или карбоновые кислоты, являются основаниями:

$$H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons HSO_4^- + ON(OH)_2^+,$$

$$H_2SO_4 + RCOOH \rightleftharpoons HSO_4^- + RC(OH)_2^+.$$

В начале этого раздела было отмечено, что диапазон кислот и оснований, которые можно применять в данном растворителе,

Таблица 3.5

Значение р*K* некоторых кислот в разных растворителях при 25°
(ДМСО – диметилсульфоксид)

Кислота АН	р*K* (АН)		
	в H_2O	в CH_2OH	в ДМСО
HCl	−7	1,2	2,0
Пикриновая кислота	0,71	3,8	−0,3
$CHCl_2COOH$	1,26	6,4	5,9
$3\text{-}NO_2C_6H_4NH_3^+$	2,47	2,89	1,30
C_6H_5COOH	4,20	9,1	11,0
CH_3COOH	4,76	9,6	12,6
NH^+ (ион пиридиния)	5,21	5,55	—
$4\text{-}NO_2C_6H_4OH$	7,15	11,2	10,4
NH_4^+	9,25	10,8	10,5
C_6H_5OH	10,00	14,2	16,4
$(C_2H_5)_3NH^+$	10,72	10,9	9,0
CH_3OH	15,5	18,2	29,0
H_2O	15,7	18,6	31,4
CH_3SOCH_3	33	—	35,1

ограничивается степенью амфотерности растворителя. Если растворитель имеет низкую кислотность, то в нем будут проявлять свои основные свойства широкий круг оснований при условии, что они растворимы. Аналогично растворитель, не обладающий в заметной степени основными свойствами, не может нивелировать силу большого круга кислот, которые в нем будут проявлять свои истинные кислотные свойства. Однако жидкости, не обладающие ни кислотностью ни основностью, вряд ли будут хорошими растворителями для кислот и оснований. Например, сильные (в воде) кислоты CH_3SO_3H или NHO_3 и сильные (в воде) основания $(CH_3)_3CO^-K^+$ или $NH{=}C(NH_2)_2$ плохо растворимы в углеводородах – растворителях, не обладающих в заметной степени ни кислыми, ни основными свойствами.

В этом аспекте очень ценными являются так называемые диполярные апротонные растворители, например диметилсульфоксид (ДМСО) или диметилформамид (ДМФА), $HCON(CH_3)_2$. Эти жидкости хорошо растворяют полярные молекулы и соли и в то же время гораздо менее кислотны и основны, чем вода и другие гидроксильные растворители.

Влияние диэлектрической проницаемости растворителя на кислоты разного зарядного типа. Особенно ярко влияние раство-

рителя проявляется, если сравниваются между собой по-разному электрически заряженные кислоты. Из табл. 3.4 видно, что в воде дихлоруксусная кислота в 16 раз сильнее иона тринитроанилиния, а в метаноле и ДМСО ион анилиния в 3–4 × 10^3 раз сильнее дихлоруксусной кислоты. В воде уксусная кислота почти в 3 раза сильнее иона пиридиния, а он, в свою очередь, в метаноле является в 12 000 раз более сильной кислотой. Фенол в воде в 5 раз слабее иона аммония и в 5 раз сильнее иона триэтиламмония, но в метаноле фенол как кислота в 2500 раз слабее обоих ионов, а в ДМСО фенол в $8 \cdot 10^5$ раз слабее NH_4^+ и в $2{,}5 \cdot 10^7$ раз слабее $(C_2H_5)_3NH^+$. Значение pK_a замещенных ионов аммония не очень сильно изменяется при переходе от воды к метанолу или ДМСО, однако кислотность незаряженных ОН-кислот при этом уменьшается на 4–6 порядков. Это связано с влиянием диэлектрической проницаемости растворителя.

При диссоциации положительно заряженных ионов аммония образуется положительно заряженный ион протонированной молекулы растворителя (SH^+), т. е. в правой и левой частях стехиометрического уравнения имеется по одному иону:

$$\geqslant\overset{\oplus}{N}-H + S \rightleftharpoons \geqslant N: + SH^+.$$

Однако для нейтральных кислот в правой части уравнения диссоциации имеются два, а в левой части — ни одного иона:

$$RCOOH(ArOH) + S \rightleftharpoons RCOO^-(ArO^-) + SH^+.$$

Следовательно, переход от растворителя с высокой диэлектрической проницаемостью (вода) к менее полярным средам (метанол, ДМСО) должен сильно уменьшать кислотность нейтральных кислот и оказывать сравнительно малое влияние на заряженные кислоты. В табл. 3.6 приведены диэлектрические проницаемости некоторых широко используемых в практике растворителей.

Специфическая сольватация анионов. Зарядный тип кислоты играет очень важную роль во влиянии растворителя на кислотность. Однако кислоты даже одинакового заряда могут сильно отличаться по относительной кислотности в двух разных растворителях. Например, при переходе от метанола к ДМСО кислотная сила фенола убывает в 160 раз, но кислотность 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты) возрастает в 13 000 раз (см. табл. 3.5).

Эти наблюдения нельзя объяснить ни влиянием основности растворителя (основность метанола и ДМСО практически одинакова; см. табл. 3.3), ни влиянием диэлектрической проницаемости, так как сравниваются две кислоты одинакового зарядного типа. Можно

Таблица 3.6

Относительные диэлектрические проницаемости (ε; для вакуума ε = 1) некоторых растворителей

Растворитель	ε	*T*, °C
Вода	78,4	25
Твердый лед	94	−2
Формамид $HCONH_2$	109	20
HCN (жидк.)	95	21
Муравьиная кислота HCOOH	47,9	18,5
ДМСО CH_3SOCH_3	46,7	25
Ацетонитрил CH_3CN	37,5	20
ДМФА $HCON(CH_3)_2$	36,7	25
Нитробензол $C_6H_5NO_2$	36,1	20
Метанол CH_3OH	32,7	25
Этанол C_2H_5OH	24,6	25
н-Бутанол C_4H_9OH	17,5	25
трет-Бутанол $(CH_3)_3COH$	12,7	25
1,2-Дихлорбензол (бензольное кольцо с Cl, Cl)	9,8	20
Уксусная кислота CH_3COOH	6	20
Хлороформ $CHCl_3$	4,8	20
Бензол	2,23	20
Диоксан $O(CH_2-CH_2)_2O$	2,28	20
Пентан C_5H_{12}	1,8	20,3
NH_3 (жидк.)	21	−34

полагать, что наблюдаемое различие, по крайней мере частично, связано со способностью растворителя образовывать водородные связи с анионами фенола и пикриновой кислоты. Образование водородных связей между растворителем и растворенным веществом является одним из главных видов специфической сольватации. Термин «специфическая сольватация» используется для того, чтобы отличить сольватацию, включающую сильные химические взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, от так называемой «физической сольватации», при которой не очень важны молекулярные свойства среды, и ее можно рассматривать как континуум, имеющий определенную диэлектрическую проницаемость. В разделе 2.3.1 (гл. 2) отмечалось, что водородная связь образуется, как правило, между электроотрицательными атомами. В общем, способность элементов образовывать водородные связи

убывает в ряду:

$$\text{OH}\ldots\text{O} > \text{OH}\ldots\text{N},\ \text{NH}\ldots\text{O} > \text{NH}\ldots\text{N} > \text{SH}\ldots\text{X},$$
$$\text{XH}\ldots\text{S} > \text{PH}\ldots\text{X},\ \text{XH}\ldots\text{P} > \text{CH}\ldots\text{X}, \text{XH}\ldots\text{C}, \qquad (3.17)$$

где X – любой элемент. Наиболее сильные водородные связи образуют между собой атомы кислорода и азота, а наиболее слабые – атомы углерода. Следовательно, можно ожидать, что растворители, молекулы которых содержат OH- или NH-группы (спирты, карбоновые кислоты, первичные и вторичные амины), будут наиболее склонны к специфической сольватации путем образования водородных связей. Такая специфическая сольватация сильнее всего будет оказывать влияние на OH- и NH-кислоты.

Обращение относительной кислотности фенола и пикриновой кислоты при переходе от воды к ДМСО обусловлено различной способностью этих растворителей образовывать водородные связи. Отрицательный заряд фенолят-иона в основном сосредоточен на атоме кислорода и частично – на атомах углерода в *пара*- и *орто*-положениях (вследствие +*M*- и +*I*-эффектов ионизированной гидроксильной группы). Атом кислорода с большим отрицательным зарядом сильно взаимодействует с метанолом, который образует с ним водородную связь. Водородные связи с атомами углерода в *орто*- и *пара*-положениях значительно слабее, поскольку, во-первых, в этих положениях отрицательный заряд мал, а во-вторых, атом углерода является плохим акцептором водородной связи (схема 3.17). Отрицательный заряд в анионе пикриновой кислоты распределен по семи атомам кислорода (одному фенольному и шести атомам кислорода трех нитро-групп) и, поскольку на каждом кислороде заряд относительно мал, анион пикриновой кислоты образует гораздо менее прочные водородные связи с метанолом, чем анион фенола:

сильная водородная связь

слабая водородная связь

Таким образом, при переходе от метанола к ДМСО фенолят-ион, с точки зрения сольватации, потеряет гораздо больше, чем пикрат-ион, т. е. способность диссоциировать на ионы гораздо сильнее уменьшится для фенола, чем для пикриновой кислоты.

Сильное изменение относительной кислотности кислот одинакового зарядного типа при переходе от гидроксильных к диполярным апротонным растворителям особенно четко проявляется в том случае, когда сравнивается кислота, в сопряженном основании которой заряд локализован на одном небольшом атоме, с кислотой, в сопряженном основании которой заряд сильно делокализован. Например, в метанольном растворе углеводород флуораден (pK_a ~ 17) лишь немного более сильная кислота, чем метанол (pK_a ~ 18).

$$\text{флуораден} + B^{\ominus} \rightleftharpoons BH + \text{анион флуорадена}$$

флуораден

анион флуорадена; вследствие сопряжения отрицательный заряд делокализован по всем 19 атомам углерода

В ДМСО pK_a (MeOH) = 29, а для флуорадена pK_a = 10,5, т. е. *относительная сила* этих двух кислот меняется в 10^{18} раз. Причиной такого аномального изменения относительной кислотности является сильная сольватация метилат-иона в метаноле путем образования водородных связей. В анионе флуорадена вследствие мезомерного эффекта заряд распределен по всем 19 атомам углерода и поэтому этот анион не склонен образовывать водородные связи в гидроксильных растворителях. Следовательно, такой карбанион будет в почти одинаковой степени сольватирован как в метаноле, так и в ДМСО, в то время как метилатный ион, способный образовывать сильные водородные связи, гораздо сильнее сольватируется метанолом и поэтому сильно дестабилизируется при переходе от растворов в метаноле к растворам в ДМСО.

К сольватации анионов можно применить принцип ЖМКО (см. разд. 3.2). Анион CH_3O^- с локализованным зарядом относится к жестким основаниям Льюиса, а анион флуорадена, заряд которого сильно делокализован, является мягким основанием. Когда гидроксильные растворители сольватируют анионы путем образования водородной связи, они проявляют свойства жестких кислот (так как вода, спирты и др. — жесткие кислоты Льюиса). Поскольку взаимодействие «жесткий— жесткий» предпочтительнее взаимодействию «жесткий— мягкий», небольшие анионы с локализованным зарядом должны лучше сольватироваться в гидроксильных растворителях, чем большие анионы с делокализованным облаком отрицательного заряда. Тенденция анионов с очень локализованным зарядом образовывать водородные связи настолько велика, что в растворителях, которые не имеют атомов водорода, склонных к во-

дородному связыванию, такие анионы образуют водородные связи не с растворителями, а с другими молекулами. Например, в случае HF анион F^- образует водородную связь с недиссоциированной молекулой кислоты. Это наблюдается даже в водных растворах:

$$2HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + (F \ldots H{-}F)^{\ominus}.$$

В данном случае образование HF_2^-, а не F...HOH обусловлено тем, что анион F^- имеет заряд, сконцентрированный на очень небольшом атоме, и тем, что молекула HF сильно полярна и является более сильной кислотой, чем вода.

Образование ионных пар. Если растворитель неспособен эффективно сольватировать анионы с помощью водородных связей, то анионы могут образовывать комплексы с присутствующими в растворе противоионами, т.е. с катионами. Такие комплексы называются *ионными парами.* В ионных парах катион и анион связаны главным образом силами электростатического притяжения; (см. разд. 2.1.3, гл. 2), но если катионом является ион аммония (например, в ионной паре ацетата аммония $CH_3COO^-NH_4$), то помимо чисто электростатической связи образуются и водородные связи:

$$CH_3{-}C\langle^{O\cdots\cdots H}_{O\cdots\cdots H}\rangle \overset{\oplus}{N}H_2 \quad (\ominus)$$

Ионные пары в заметном количестве образуются в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, плохо сольватирующих ионы, например в углеводородах, моноаминах, простых эфирах и т. д. Растворитель считается мало полярным, если его относительная диэлектрическая проницаемость меньше 10–12; таким образом, пользуясь табл. 3.5, можно представить, для какого растворителя характерно образование ионных пар. В диполярных апротонных растворителях (ацетонитриле, ДМСО, ДМФА, гексаметилфосфортриамиде, ацетоне и т. д.) ионные пары образуются хотя и в меньшей, но все же заметной степени. Дело в том, что хотя эти растворители имеют высокую относительную диэлектрическую проницаемость, их молекулы не содержат атомов водорода, способных образовывать достаточно сильные водородные связи. С другой стороны, хотя карбоновые кислоты обладают большой склонностью к образованию водородных связей с анионами, для них характерно образование ионных пар, так как эти растворители имеют низкую диэлектрическую проницаемость (кроме муравьиной кислоты HCOOH). То же самое относится к спиртам (кроме метанола и этанола): например, *трет*-бутилат калия в *трет*-бутаноле является основанием более сильным, чем *трет*-бутилат натрия,

так как меньший по размерам более жесткий катион Na^+ лучше координируется с анионом $(CH_3)_3CO^-$ (жесткое основание).

Сольватация незаряженных частиц, участвующих в кислотно-основном равновесии. При переходе от воды к метанолу растворимость *пара*-нитробензойной кислоты возрастает в 125 раз, а пикриновой кислоты – лишь в 11 раз. Это значит, что при замене воды на метанол сольватация *пара*-нитробензойной кислоты увеличивается в 125/11=11,4 раза сильнее, чем сольватация пикриновой кислоты. В воде пикриновая кислота в 400 раз, а в метаноле в 19 500 раз сильнее *пара*-нитробензойной кислоты. Следовательно, 49-кратное изменение относительной кислотности, происходящее при переходе от воды к метанолу, состоит из 11,4-кратного эффекта, связанного с различием в сольватации нейтральных молекул этих кислот, и только из 4,3-кратного эффекта, связанного с изменением сольватации анионов сопряженных оснований. Этот пример показывает, что при анализе влияния растворителя на кислотно-основные свойства необходимо учитывать изменение в сольватации всех частиц, участвующих в равновесии, и не только ионов, но и нейтральных молекул. Хотя в большинстве случаев влияние растворителя в первую очередь связано с сольватацией ионов, имеющих сильно локализованный заряд, неэкранированный объемистыми неполярными группами, для полной картины необходимо учитывать и сольватацию электрически нейтральных компонентов кислотно-основного равновесия.

Сольватация, связанная с поляризуемостью. Взаимодействие между диполем и индуцируемым диполем или между двумя индуцированными диполями увеличивается с ростом поляризуемости взаимодействующих молекул и уменьшается с увеличением расстояния между ними (разд. 2.1.3). Молекулы или ионы, в которых

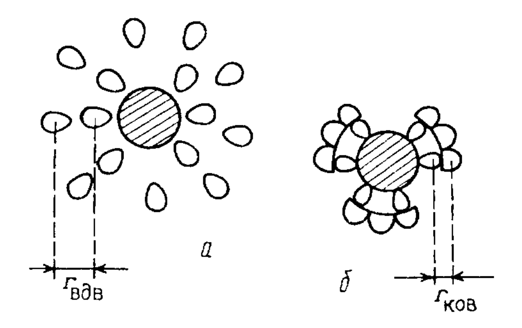


Рис. 3.5. Сольватация растворителем, состоящим из небольших (*а*) и больших (*б*) молекул

электроны сильно делокализованы, обладают большей поляризуемостью. Таким образом, если в какой-то реакции образуются или исчезают частицы с сильно делокализованными электронами, можно ожидать, что на эту реакцию будет влиять изменение поляризуемости растворителя. Если растворитель состоит из небольших по размерам молекул, то у него сольватация, обусловленная поляризуемостью, будет мала. В частности, у воды эффективная поляризуемость значительно ниже, чем у большинства других растворителей. Это обусловлено не только тем, что атом кислорода, связанный простой связью с атомами водорода, менее поляризуем, чем атомы углерода и серы или атом кислорода, связанный двойной связью, но и тем, что молекула воды состоит всего из трех небольших атомов, которые могут тесно приблизиться к молекуле растворенного вещества. Когда молекула растворенного вещества окружается несколькими молекулами воды, каждый из трех атомов, образующих эти молекулы H_2O, будет расположен очень близко к некоторой области большой молекулы растворенного вещества. Молекулы воды во втором слое растворителя находятся дальше от молекулы растворенного вещества по сравнению с молекулами первого слоя на величину ван-дер-ваальсова расстояния между двумя молекулами воды (рис. 3.5,*а*). Однако когда молекула растворенного вещества окружена крупными молекулами растворителя, первый слой атомов вокруг молекулы растворенного вещества находится на таком же расстоянии, как и молекулы H_2O в случае водных растворов, но второй слой состоит главным образом из атомов тех молекул растворителя, к которым принадлежат и атомы первого слоя (рис. 3.5,*б*). Следовательно, атомы второго слоя отстоят от молекулы растворенного вещества уже не а ван-дер-ваальсово расстояние, как было в случае сольватации водой, а лишь на длину ковалентной связи, которая значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (см. табл. 2.2, гл. 2). Это значит, что второй слой атомов будет активнее участвовать в дисперсионных взаимодействиях с растворенным веществом.

Из данных табл. 3.5 видно, что при переходе от воды (трехатомная молекула) к ДМСО (десятиатомная молекула с легко поляризуемой связью S—O) кислотность, как правило, уменьшается. Однако в случае пикриновой кислоты и 3-нитроанилина, сопряженные основания которых обладают сильной поляризуемостью (так как при ионизации возрастает степень делокализации π-электронов, поскольку (+M)-эффект группы $-O^-$ больше, а группы $-NH_2$ значительно больше мезомерного эффекта групп $-OH$ и $-NH_3^+$), при переходе от воды к ДМСО кислотность возрастает. Возможно, что это как раз и связано с дисперсионными взаимодействиями

между легко поляризуемыми анионами и легко поляризуемыми молекулами ДМСО.

3.3.4. ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ

Кислотность в разбавленных водных растворах выражается величиной pH. Пользуясь таблицами значений pK_a кислот (см. табл. 3.2) и оснований (см. табл. 3.3), с помощью уравнения (3.15) (для ионизации оснований в этом уравнении индекс AH нужно заменить на BH^+, а индекс A^- на B) легко вычислить, что, например, при pH = 7 фенол (pK_a = 10) диссоциирован на 0,1% ($[A^-]/[HA] = 10^{-3}$), а анилин (pK_a = 4,6) протонирован на 0,4% ($[B]/[BH^+] = 251$).

Аналогично можно рассчитать, что амфотерный 8-оксихинолин, который может вести себя и как кислота:

$$\text{8-оксихинолин (OH)} + H_2O \rightleftharpoons \text{8-оксихинолинат (O}^\ominus\text{)} + H_3O^+ \quad (pK_a = 9{,}9)$$

и как основание:

$$\text{8-оксихинолин (OH)} + H_3O^+ \rightleftharpoons \text{8-оксихинолиний (OH, N}^+\text{–H)} + H_2O \quad (pK_a = 5{,}1),$$

при pH около 1,5 не будет ни протонироваться, ни депротонироваться, т. е. будет находиться в нейтральной форме, тогда как, например, при pH = 4,4 84% молекул 8-оксихинолина будут существовать в виде катиона, а при pH = 10,9 91% молекул будет существовать в виде аниона. Такие термодинамические расчеты, безусловно, практически полезны.

Очень слабые кислоты в ощутимой степени ионизируются лишь в концентрированных растворах оснований, так же как очень слабые основания протонизируются лишь в концентрированных растворах кислот. Для концентрированных растворов уравнение (3.15) неприменимо, так как оно было выведено при условии, что коэффициенты активности равны единице (см. разд. 3.3.2). Уравнение (3.15) нельзя применять также для неводных растворов. В 1932 г. Гаммет и Дейрап предложили использовать для концентрированных растворов серной кислоты вместо pH эмпирическую функцию кислотности, обозначенную ими символом H_0 («аш ноль»). Для ионизации слабого основания B ($B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$) величина pK_a (BH^+) определяется следующим выражением (ср. разд. 3.3.2):

$$pK_a(BH^+) = \lg\left(\frac{1}{a_{HS^+}}\frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B}\right) - \lg\frac{[B]}{[BH^+]}, \qquad (3.18)$$

где γ — коэффициенты активности; а a_{HS^+} — активность сольватированного протона. Величину a_{HS^+}, в принципе, всегда можно измерить, но определить коэффициенты γ очень сложно, тем более что они меняются в зависимости от среды. Гаммет и Дейрап для решения этой проблемы использовали серию индикаторных оснований (замещенные в кольце анилины), электронные спектры которых сильно отличались от спектров соответствующих сопряженных кислот, и поэтому отношение $[B]/BH^+]$ (уравнение (3.18)) можно было легко измерить спектрофотометрически или колориметрически. Величину $[B]/BH^+]$ принято обозначать символом I; она называется индикаторным отношением.

Рассмотрим два основания — B_1 и B_2, растворенные в серной кислоте одной и той же концентрации, чтобы для обоих растворов a_{HS^+} были одинаковы. Если индикаторы B_1 и B_2 взяты в очень низкой концентрации, их влиянием на данную среду можно пренебречь. (Для практических целей нужно использовать B_1 и B_2, имеющие близкие pK_a, чтобы для данного раствора оба индикаторных отношения — I_1 и I_2 — лежали в области, где их можно точно измерить, например от $I = 0{,}1$ до $I = 10$). Вычитая уравнение (3.18) для B_2 из уравнения (3.18) для B_1, получаем

$$pK_a(BH^+) = \lg(\gamma_{B_1H^+}/\gamma_{B_1}) - \lg(\gamma_{B_2H^+}/\gamma_{B_2}) + \lg I_2 - \lg I_1,$$

где I_1 и I_2 — индикаторные отношения для B_1 и B_2 соответственно. Экспериментально измерив значение I для различных пар слабоосновных анилинов, взятых в качестве индикаторов, Гаммет обнаружил, что для близких по основности B_1 и B_2 графики зависимости $\lg I_1$ и $\lg I_2$ от концентрации H_2SO_4 оказались практически параллельными друг другу (рис 3.6,*а*). Это означает, что $\Delta \lg I = \lg I_2 - \lg I_1$ не зависит от a_{HS^+} и, следовательно, $lg(\gamma_{B_1H^+}/\gamma_{B_1}) - \lg(\gamma_{B_2H^+}/\gamma_{B_2})$ также не зависит от a_{HS^+}.

В серии из 14 замещенных нитроанилинов были проведены парные сравнения индикаторов B_1/B_2, B_2/B_3, ..., B_{12}/B_{13}, B_{13}/B_{14} (рис. 3.6,*а*) с постепенно уменьшающейся основностью от пара-нитроанилина (B_1) до 2,4,6-тринитроанилина (B_{14}), что позволило охватить очень широкий интервал концентрации кислоты от сильно разбавленной в случае пара-нитроанилина до 98%-й — в случае тринитроанилина. В разбавленной кислоте $\gamma \approx 1$, и поэтому $\lg(\gamma_{B_1H^+}/\gamma_{B_1}) - \lg(\gamma_{B_2H^+}/\gamma_{B_2}) = 0$. Из парной параллельности графиков (кривая для B_1 практически параллельна кривой для B_2, кривая для B_2 параллельна кривой для B_3 и т. д., однако при переходе от B_1 к B_{14} параллельности не наблюдалось; см. рис. 3.6,*а*) следует, что этот член приблизительно равен нулю при всех концентрациях H_2SO_4, т. е. отношение γ_{BH^+}/γ_B зависит только от кислотности среды, но

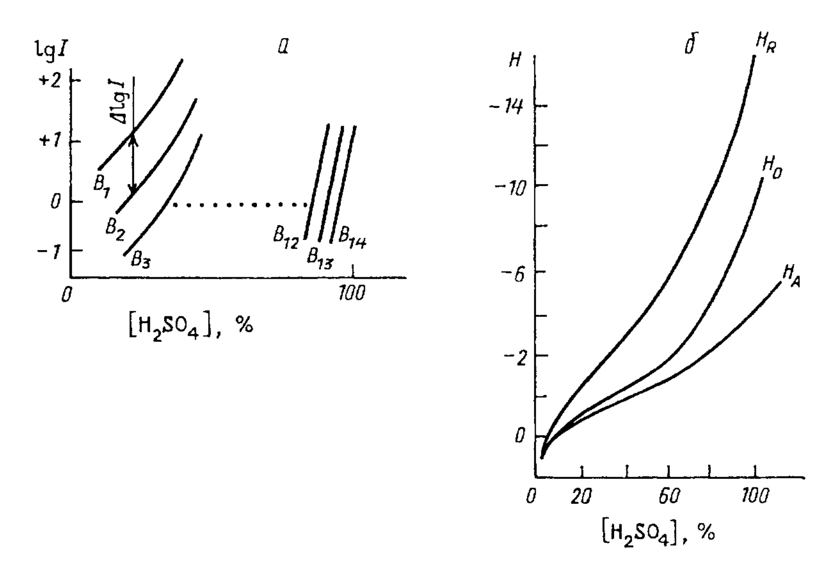


Рис. 3.6. Зависимость индикаторных отношений от концентрации серной кислоты (*а*) и общий вид функций кислотности H_A, H_0 и H_R (*б*)

не от природы индикаторного основания. Это означает, что, хотя истинные коэффициенты активности могут сильно изменяться при изменении среды, относительные свойства структурно подобных индикаторов остаются одинаковыми.

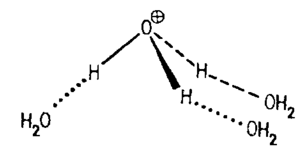
Чтобы получить интегральное представление о кислотности смесей H_2O/H_2SO_4 в интервале от 0 до 100% концентрации кислоты, нужно сдвинуть индивидуальные кривые на рис. 3.6,*а* вертикально вверх, чтобы они перекрылись между собой и образовали непрерывную линию. Эта линия изображена на рис. 3.6,*б* (H_0).

Уравнение (3.18) теперь можно записать в виде

$$pK_a(BH^+) = -\lg h_0 - \lg I = H_0 - \lg I, \qquad (3.19)$$

где $h_0 = a_{HS^+} + \gamma_B/\gamma_{BH^+}$ и $H_0 = -\lg h_0$. Параметр H_0 является мерой протонодонорной способности среды и поэтому называется *функцией кислотности*. В разбавленном водном растворе $h_0 = [H_3O^+]$, т. е. $H_0 = pH$. В концентрированном растворе $h_0 \gg [HS^+]$. Например, в 50%-й (~ 7,5 М) H_2SO_4 $H_0 = -3{,}38$, т. е. $h_0 \approx 4000$. В 100%-й H_2SO_4 (~ 18,8 М) $H_0 = -12{,}1$, т. е. $h_0 = 10^{12,1}$. Такая большая кислотность концентрированной кислоты отражает тот факт, что в разбавленном растворе протон сильно гидратирован. Обычно гидратированный протон обозначают как H_3O^+, но на самом деле в гидратации участвует большее число молекул воды, обычно четыре.

Так, если экстрагировать сильную кислоту из водного раствора в органическую фазу, она обычно захватывает с собой четыре молекулы воды, а безводные кислотные ионообменные смолы легко поглощают 4 молекулы воды на один кислотный остаток.



В концентрированной кислоте молекул воды мало, сольватация протона неполная и он очень склонен координироваться с другими основаниями.

При попарном сравнении индикаторов при одинаковой концентрации кислоты можно получить лишь разность между величинами pK_a оснований:

$$pK_a(B_1H^+) - pK_a(B_2H^+) = \lg I_2 - \lg I_1.$$

Следовательно, чтобы получить абсолютные значения $pK_a(BH^+)$, нужно начинать такие сравнения с достаточно основного индикатора, для которого можно измерить pK_a в разбавленном водном растворе. В качестве такого основания Гаммет выбрал *пара*-нитроанилин (pK_a = 0,99 см. табл. 3.3). Тогда для 2,4-динитроанилина pK_a = −4,53, а для 2,4,6-тринитроанилина pK_a = −10,1.

Суперкислые среды. Высокое отрицательное значение кислотной функции означает, что данная кислотная среда обладает сильной протонодонорной способностью. Если протонодонорная сила кислотной системы равна или превышает протонодонорную силу 100%-й серной кислоты, то такие среды называются *суперкислыми*. В табл. 3.7 приведены значения H_0 для одиннадцати кислот и кислотных систем, восемь из которых сильнее 100%-й H_2SO_4. Суперкислые среды широко используются в органической химии для генерации и спектрального исследования алкильных карбокатионов (R^+), аренониевых ионов (ArH_2^+), ионов алкония ($AlkH_2^+$) и других частиц, имеющих повышенную склонность к реакциям с нуклеофилами.

Другие функции кислотности. Функция H_0 имеет тот недостаток, что ее можно применять только к основаниям, для которых изменение γ_{BH^+}/γ_B с кислотностью среды параллельно такому изменению для замещенных в кольце анилинов (такие основания называются основаниями Гаммета). Однако когда основания по своей структуре сильно отличаются от замещенных анилинов, они могут вести себя иначе.

Таблица 3.7

Значения H_0 для некоторых кислот и кислотных систем

Кислота	$-H_0$	Кислотная система (мольное соотношение)	$-H_0$
H_2SO_4	12,1	$H_2SO_4 - SO_3$ (3 : 1) (олеум)	13,6
FSO_3H	13,9	$H_2SO_4 - SO_3$ (1 : 1) (олеум)	14,4
$ClSO_3H$	12,8	$FSO_3H - SbF_5$ (1 : 1)	17,5
HF	10,1	$HF - SbF_5$ (9 : 1)	20
CF_3SO_3H	13,0	$HF - SbF_5$ (1 : 1)	> 20
CF_3COOH	3,05		

Например, если в качестве индикаторов использовать амиды, то вместо функции H_0 по описанному выше методу для них можно вывести другую функцию (H_A на рис. 3.6,*б*). Для амидов $pK_a(BH^+) = H_A - \lg I$. Численно H_A всегда меньше H_0, и такое различие, несомненно, связано с различием в гидратации катионов. По-видимому, амидные катионы гидратированы сильнее ионов анилиния, и поэтому образовать катион в концентрированной кислоте амиду становится труднее, чем анилину. Амиды протонируются по кислороду:

$$R-C(=O)NH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} R-C(=\overset{+}{O}H)NH_2$$

Замещенные пиридин-N-оксиды также протонируются по кислороду, и для них тоже применима функция H_A:

$$X\text{-}C_5H_4\overset{+}{N}-O^- \xrightarrow{H_2SO_4} X\text{-}C_5H_4\overset{+}{N}-OH$$

В настоящее время существует множество других подобных функций кислотности для оснований различного типа: N,N-диалкиланилинов (H'''), алкилиндолов (H_I) в серной кислоте, для концентрированных растворов HCl, $HClO_4$, HF, FSO_3H и т. д.

Несколько особняком стоит функция H_{R^+}, которая определяется из равновесия ионизации спиртов в концентрированной H_2SO_4:

$$ROH + H^+ \rightleftharpoons R^+ + H_2O.$$

Обычно R является триарилметильной группой Ar_3C. Для этой реакции

$$H_{R^+} = \lg \frac{a_{H_2O}\gamma_{R^+}}{a_{SH^+}\gamma_{ROH}} = pK_{R^+} - \lg \frac{[R^+]}{[ROH]}. \qquad (3.20)$$

где K_{R^+} — константа равновесия обратной реакции R^+ с водой.

Величины pK_{R^+} являются количественной характеристикой относительной стабильности карбокатионов R^+ в сильно кислых средах. Поскольку вода является продуктом рассматриваемой реакции, функция H_{R^+} имеет довольно резкий подъем при больших концентрациях кислоты (рис. 3.6,*б*). Значения pK_{R^+}, определенные с помощью этой функции, приведены в табл. 9.15 (гл. 9).

Функция H₋ для сильноосновных сред. В обозначениях H_0 индекс «ноль» показывает, что эта функция коррелирует протонирование электрически нейтральных оснований анилинов. Если основания имеют отрицательный заряд, то должна существовать другая функция, которая описывает их протонирование, обозначаемое символом H_- («аш минус»). В органической химии очень мало анионов, которые выживали бы в концентрированных растворах кислот, хотя они, конечно, есть. К таким анионам относятся, в частности, полицианированные сопряженные карбанионы, например:

пентацианциклопентадиенильный анион $pK_a < -11$

$(NC)_2C{=}C(CN){-}\overset{\ominus}{C}(CN)_2$

пентацианаллильный анион $pK_a = -8{,}5$

Большинство других органических анионов (карбанионов) относятся к типу сильных оснований и поэтому нацело протонируются даже в разбавленной кислоте. Однако протонизацию очень сильных оснований (или, другими словами, отщепление протона от очень слабых кислот) можно использовать для определения меры основности сильно основных сред, к которым относятся не только концентрированные водные растворы щелочей, но и очень разбавленные (0,001 М) растворы гидроксида тетраметиламмония $(CH_3)_4N^+OH^-$ в смесях ДМСО с водой различного состава. В качестве индикаторных оснований применяют нитроанилины или нитродифениламины, которые находятся в равновесии с их анионами:

$$NO_2{-}C_6H_4{-}NH_2 + OH^- \xrightarrow{ДМСО/H_2O} NO_2{-}C_6H_4{-}NH^{\ominus} + H_2O$$

Шкала H_- строится точно так же, как и другие шкалы кислотности, т. е. путем попарного сравнения индикаторов с использованием выражения

$$pK_a = H_- - \lg I.$$

В разбавленных водных растворах $H_- = pH$.

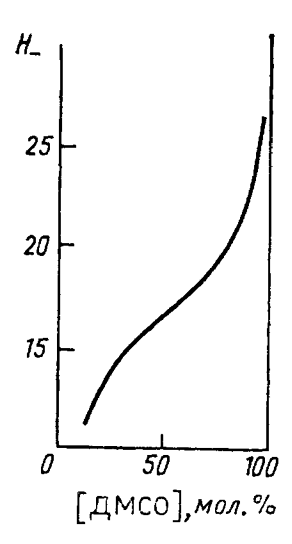


Рис. 3.7. Функция кислотности H_- для смесей ДМСО—вода различного состава, содержащих 0,01 М $Me_4N^+OH^-$

Изменение функции H_- с изменением соотношения ДМСО/H_2O показано на рис. 3.7. При содержании ДМСО 52,5 мол. % H_- = 17,7, при содержании 90 мол. % H_- = 22, а в 99,6%-м ДМСО H_- = 26,2. Видно, что при очень небольшом содержании воды функция H_- резко возрастает. Это связано с тем, что для сольватации гидроксильного иона воды не хватает и поэтому он становится очень активным, отрывая протон даже от чрезвычайно слабых кислот. С помощью функции H_- были определены значения pK_a многих очень слабых СН-, NH- и ОН-кислот. Особенно важное значение имеет определение СН-кислотности, так как эти данные позволяют количественно оценить относительную стабильность карбанионов — очень важных интермедиатов в органическом синтезе. Данные по кислотности СН-кислот в ДМСО приведены в табл. 3.15 (разд. 3.5).

К другим сильноосновным средствам относятся жидкий аммиак, гидразин и циклогексиламин, содержащие соответственно амид, гидразид или циклогексиламид щелочного металла. Очень оcновная система ($H_- \approx 30$) была получена при растворении гидрида натрия в ДМСО при 65–70°C под азотом. Здесь основанием служит димсилнатрий (натриевая соль диметилсульфоксида):

$$CH_3SOCH_3 + NaH \xrightarrow[\text{ДМСО}]{} \underset{\text{димсилнатрий}}{CH_3SOCH_2^{\ominus}Na^{\oplus}} + 1/2H_2.$$

Иногда в качестве сильноосновной среды используют растворы *трет*-бутилата калия в чистом ДМСО.

3.3.5. КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В 1960-х и 1970-х годах в результате развития новых масс-спектрометрических методов, в том числе метода ионного циклотронного резонанса, появилась возможность исследовать перенос протона между двумя молекулами в газовой фазе, где нет никакой сольватации. В результате этих исследований неожиданно оказалось, что многие ряды относительной кислотности и основности в растворе, которые раньше легко объясняли собственными электрон-

ными и пространственными эффектами заместителей в молекулах, в газовой фазе полностью расстраиваются и даже обращаются, т. е. на самом деле связаны с сольватацией. В это же время обратили внимание на то, что ряды относительной реакционной способности в растворах часто обусловлены энтропийными, а не энтальпийными (энергетическими) эффектами (см. разд. 3.3.3.б). В данном разделе мы рассмотрим ряд удивительных результатов, полученных при изучении газофазной кислотности с целью обратить внимание на то, что эффекты сольватации часто могут перекрыть индуктивные, мезомерные и пространственные эффекты заместителей.

В газовой фазе сольватация отсутствует. Поэтому можно определить собственную кислотность молекул и путем сравнения с кислотностью в растворах выяснить, как влияет сольватация.

В качестве меры газофазной кислотности можно использовать взятую с обратным знаком энтальпию реакции присоединения протона к основанию, которая называется сродством к протону (П):

$$\text{A(газ)} + \text{H}^+\text{(газ)} \rightarrow \text{AH(газ)}, \quad \Delta H^\circ = -\text{П}(\text{A}^-);$$

$$\text{B(газ)} + \text{H}^+\text{(газ)} \rightarrow \text{BH}^+\text{(газ)}, \quad \Delta H^\circ = -\text{П(B)}.$$

Сродство к протону, взятое с положительным знаком, таким образом соответствует энтальпии диссоциации АН или BH^+.

В табл. 3.8 приведены значения сродства к протону для нейтральных молекул (В) и анионов. Видно, что в газовой фазе протон чрезвычайно экзотермично присоединяется к любой молекуле, включая даже метан. Более того, в газовой фазе протон присоединяется даже к молекулам благородных газов:

$$\text{He} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HeH}^+, \quad \Delta H^\circ = -42 \text{ ккал/моль};$$

$$\text{Xe} + \text{H}^+ \rightarrow \text{XeH}^+, \quad \Delta H^\circ = -124 \text{ ккал/моль}.$$

Эти данные показывают, насколько нестабилен несольватированный протон (и вообще несольватированные ионы): в газовой фазе он присоединяется к молекулам, имеющим не только неподеленные электронные пары (NH_3, H_2O, HF и др.), но и имеющим электроны лишь σ-типа (CH_4). В последнем случае образуются трехцентровые двухэлектронные, так называемые «неклассические» ионы:

$$\text{H}_3\text{C—H} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{C}^{+}\!\!\left\langle\begin{matrix}\text{H}\\ \vdots\\ \text{H}\end{matrix}\right. \quad (\Delta H^\circ = -126 \text{ ккал/моль}).$$

Особенно велико сродство протона к анионам (табл. 3.8), где рекорд принадлежит метильному аниону ($\Delta H^0 = -416$ ккал/моль).

Таблица 3.8

Сродство к протону некоторых нейтральных молекул и анионов

Основание	П, ккал/моль	Основание	П, ккал/моль
Гидриды элементов			
CH_4	126	CH_3^-	416
SiH_4	146	SiH_3^-	369
NH_3	207	NH_2^-	400
PH_3	185	PH_2^-	368
AsH_3	175	AsH_2^-	356
H_2O	164	HO^-	391
H_2S	170	HS^-	353
H_2Se	170	HSe^-	339
HF	131	F^-	371
HCl	140	Cl^-	333
HBr	141	Br^-	323
HI	145	I^-	313
Органические основания			
CH_3O^-	379	$H_2C{=}O$	168
CH_3OH	182	$(CH_3)_2C{=}O$	202
C_2H_5OH	187	$CH_3COOC_2H_5$	205
CH_3COOH	188	$(CH_2H_5)_2O$	205
CF_3COOH	167	Циклопропан	179
$HC{=}CH$	152	$CH_2{=}CH_2$	159
Бензол	178	Толуол	187
CH_3CH_3	147		

Йодид-ион, слабейшее основание в воде ($pK_a(HI) \approx -10$), в газовой фазе оказывается значительно более сильным основанием, чем аммиак. В целом сродство к протону в газовой фазе зависит от типа молекул следующим образом:

{любые анионы} >	{органические соединения с неподеленными парами, с π-связями C=C, C=O (спирты, амины, алкены, галогеналканы, карбоновые кислоты, кетоны, альдегиды) и циклопропан} >	{соединения, содержащие только σ-связи (алканы, силаны)} >	{благородные газы}
П (ккал/моль): 300–400	160–210	125–150	40–120

Вследствие очень низкой абсолютной кислотности молекул в газовой фазе прямую ионизацию $AH \rightarrow A^- + H^+$ изучают очень редко. Обычно определяют положение равновесия в реакции переноса

протона между кислотой A_1H (или B_1H^+) и каким-нибудь основанием A_2^- (или B_2) и получают шкалу относительной кислотности. Чтобы перейти к абсолютной шкале кислотности в газовой фазе, необходимо, по крайней мере для одной кислоты, измерить ΔG для процесса прямой ионизации. В качестве такой кислоты можно взять HF, для которого были получены следующие термодинамические данные:

$$HF \underset{298K}{\rightleftharpoons} H^{\oplus} + F^{\ominus},$$

$$\Delta H^{\circ}(HF) = 371 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S^{\circ}(HF) = 19 \text{ ккал/(К} \cdot \text{моль)},$$

$$\Delta G^{\circ}(HF) = 366 \text{ ккал/моль}.$$

Величина ΔG° = 366 ккал/моль соответствует $pK_a(HF)$ = 268 (уравнение (3.16)), тогда как в воде $pK_a(HF)$ составляет всего лишь 3,18 (табл. 3.2).

В табл. 3.9 приведены значения ΔS°, ΔH° и ΔG° для ионизации в газовой фазе. Видно, что изменение энтропии ΔS° невелико и почти одинаково для всех кислот. Это означает, что величина ΔG° почти равна ΔH°, т. е. сродство к протону (*П*) достаточно верно характеризует абсолютную кислотность молекул. Значения pK_a в газовой фазе колоссально велики, независимо от того, HCl это или углеводород. В газовой фазе нет абсолютно сильных кислот; все кислоты слабые, поскольку протон и другие ионы в несольватированном состоянии существовать не склонны. Общий интервал изменения pK_a в газовой фазе (ΔpK_a = 54 при переходе от NH_3 к HNO_3) не сильно отличается от интервала изменения pK_a в воде ($\Delta pK_a \simeq 50$ при переходе от толуола к HI).

На рис. 3.8 данные табл. 3.9 показаны в виде графика. Видно, что в целом никакой корреляции между кислотностью в газовой фазе и в воде нет. Тем не менее определенную симбатность можно найти, если рассматривать различные классы бренстедовских кислот по отдельности. Так, для галогеноводородных кислот (прямая *а*) порядок изменения кислотности как в воде, так и в газовой фазе один и тот же: HI > HBr > HCl > HF. Различие состоит в том, что интервал изменения pK_a в воде приблизительно в 4 раза у́же, чем в газовой фазе. Это связано с тем, что в воде протон и галогенид-ионы очень хорошо сольватированы и вследствие этого сила кислот нивелируется (разд. 3.3.3.в).

Прямая *в* соответствует ионизации CH-кислот; наклон этой прямой $dpK_a(\text{газ})/dpK_a(H_2O) \approx 0{,}8$, т. е. близок к единице. Вероятно, так и должно быть, поскольку вода плохо сольватирует как сами CH-кислоты, так и отрицательно заряженные карбанионы,

Таблица 3.9

Термодинамика газофазной кислотной диссоциации

№ п/п	Газовая фаза					pK_a (в воде) (табл. 3.2)
	Кислота*	$\Delta S°$, кал/К · моль	$\Delta H°$, ккал/моль	$\Delta G°$, ккал/моль	pK_a (газ)**	
1	NH_3	25	400	392	287	~ 33
2	H_2O	22	391	384	281	15,7
3	CH_3OH	22	379	378	273	15,5
4	$C_6H_5CH_3$	22	379	372	273	~ 41
5	C_2H_5OH	22	376	369	271	15,9
6	$(CH_3)_2CHOH$	22	374	368	269	17,0
7	$(CH_3)_3COH$	22	373	367	268	18,0
8	HF	19	371	366	268	3,18
9	CH_3SOCH_3	24	375	366	268	~ 33
10	CH_3CN	26	373	364	267	~ 25
11	$C_6H_5C{\equiv}C{-}H$	26	370	362	266	21
12	CH_3COCH_3	24	369	361	265	20
13	$C_6H_5NH_2$	24	367	360	264	~ 27
14	CF_3CH_2OH	26	364	357	261	12,4
15	$C_6H_5COCH_3$	23	363	356	261	19
16	CH_3NO_2	23	358	352	258	10,2
17	(циклопентадиен) CH_2	21	356	350	256	16,0
18	H_2S	21	353	347	254	7,0
19	HCN	25	353	346	253	9,21
20	C_6H_5OH	23	351	344	252	10,0
21	CH_3COOH	23	348	341	250	4,76
22	C_6H_5COOH	23	339	332	243	4,20
23	HCl	18	333	328	240	~ −7
24	$CHCl_2COOH$	21	328	322	236	1,26
25	HNO_3	23	325	317	233	~ −1,4

*Данные получены для 26 карбоновых кислот.
**Рассчитано по уравнению 3.16.

поскольку связи С—Н и анионные центры C^- мало склонны к образованию водородных связей (разд. 3.3.3.в). Кроме того, карбанионы, соответствующие СН-кислотам, pK_a которых можно определить в водном растворе, как правило, характеризуются делокализованным по π-системе зарядом (мягкие основания), что уменьшает их склонность сольватироваться водой (жесткая кислота). Следовательно,

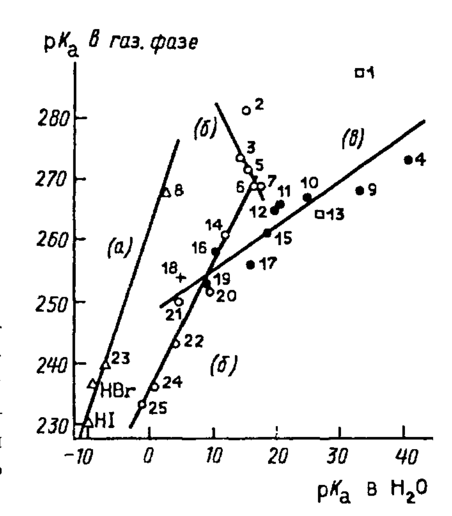


Рис. 3.8. Сравнение pK_a в газовой фазе и воде. Номера точек соответствуют соединениям из табл. 3.9. Прямые: *а* — для HHal; *б* — для OH-кислот, *в* — для CH-кислот. Для HBr и HI значения pK_a рассчитаны с предположением, что $\Delta G^0 \approx \Delta H^0$

влияние сольватации в случае CH-кислот не так велико и наклон близок к единице.

Но самые интересные выводы можно сделать из прямой *б* для OH-кислот. Эта прямая имеет излом. В нижней части наклон прямой положителен, т. е. кислотность в газовой фазе и в воде уменьшается в одном и том же ряду:

$$HNO_3 > CHCl_2COOH > C_6H_5COOH >$$
$$> CH_3COOH > C_6H_5OH > CF_3CH_2OH > AlkOH.$$

В верхней части наклон отрицателен, т. е. кислотность в газовой фазе и в воде изменяется в противоположных направлениях. На верхней части прямой *б* расположены вода и простые алкиловые спирты. В водном растворе кислотность уменьшается в ряду

	CH_3OH	H_2O	C_2H_5OH	$(CH_3)_2CHOH$	$(CH_3)_3COH$
pK_a (в воде)	15,5	15,7	15,9	17	18

$$CH_3OH > H_2O > C_2H_5OH > (CH_3)_2\,CHOH > (CH_3)_3COH$$

Одно время считалось, что это связано с электронным эффектом метильных групп, так как при последовательном замещении атомов водорода в метильной группе метанола на метильные группы, обладающие (+*I*)-эффектом (раздел 2.2.1), алкоксидные ионы (сопряженные основания спиртов) должны дестабилизироваться, т. е. становиться более сильными основаниями. Однако в газовой фазе последовательность иная:

$$(CH_3)_3COH > (CH_3)_2CHOH > C_2H_5OH > CH_3OH > H_2O.$$

	$(CH_3)_3COH$	$(CH_3)_2CHOH$	C_2H_5OH	CH_3OH	H_2O
pK_a (газ)	268	269	271	273	281

Эту последовательность нельзя объяснить (+*I*)-эффектом алкильных групп, который увеличивается в ряду

$$CH_3 < C_2H_5 < \textit{изо}\text{-}C_3H_7 < \textit{трет}\text{-}C_4H_9.$$

Считается, что в газовой фазе главную роль играет внутримолекулярное взаимодействие отрицательного заряда (на атоме кислорода) с индуцированным под действием этого заряда диполем неполярной, но поляризуемой алкильной группы. Чем больше объем алкильной группы, тем она легче поляризуется (разд. 2.1.2), т. е. более способна взаимодействовать с отрицательным зарядом на кислороде:

Alk—O⁻ Alk—O⁻

нестабилен более стабилен

Эта модель подтверждается тем, что в газовой фазе кислотность протонированных аминов уменьшается в ряду,

$$CH_3NH_3^+ > C_2H_5NH_3^+ > (CH_3)_2CHNH_3^+ > (CH_3)_3CNH_3^{\oplus}.$$

В данном случае объемистые алкильные группы стабилизируют уже не анион, а катион, т. е. недиссоциированную кислоту:



Следовательно, в газовой фазе увеличение объема алкильной группы должно уменьшать кислотность солей аммония (т. е. увеличивать основность аминов), что и наблюдается.

Результаты, полученные в газовой фазе, показывают, что обращение ряда кислотности спиртов в воде (а также «неправильное» положение воды в ряду кислотности между метанолом и этанолом) связано исключительно с сольватацией, сила которой превосходит силу взаимодействия «ион—индуцированный диполь».

В нижней части прямой *б* кислотность в воде и газовой фазе изменяется в одинаковой последовательности. Точки, лежащие на этой части прямой *б*, относятся к OH-кислотам, сильно отличающимся одна от другой по структуре: HNO_3, карбоновым кислотам, фенолам, 2,2,2-трифторэтанолу. В этом случае безусловно, первостепенную роль играют электронные эффекты заместителей, т. е. природа самой кислоты. Сильные электронные эффекты, например (–*I*)-эффект группы CF_3 в трифторэтаноле, менее искажаются сольватацией и поэтому, хотя эффект сольватации и вносят свой вклад,

трифторэтанол является более сильной кислотой по сравнению с алкиловыми спиртами как в газовой фазе, так и в воде.

Одним из самых ярких примеров влияния сольватации может быть тот факт, что в газовой фазе толуол представляет собой более сильную кислоту, чем вода. Это значит, что бензильный анион ($C_6H_5CH_2^-$), встретившись с молекулой воды, не будет с нею реагировать, а в лучшем случае будет образовывать лишь водородную связь ($C_6H_5CH_2^- \ldots HOH$). В воде же бензилнатрий ($C_6H_5CH_2^-Na^+$) мгновенно гидролизуется до толуола и NaOH и этот процесс идет очень бурно с выделением тепла.

3.3.6. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

Очень многие органические реакции катализируются кислотами или основаниями, а некоторые из них ускоряются как в кислой, так и в щелочной среде. Кислотно-основной катализ экспериментально легко распознается по кривым зависимости логарифма *константы* скорости ($\lg k$) реакции от pH, H_0 или другой функции кислотности (см. разд. 3.3.4). Характерные зависимости $\lg k$ от pH показаны на рис. 3.9.

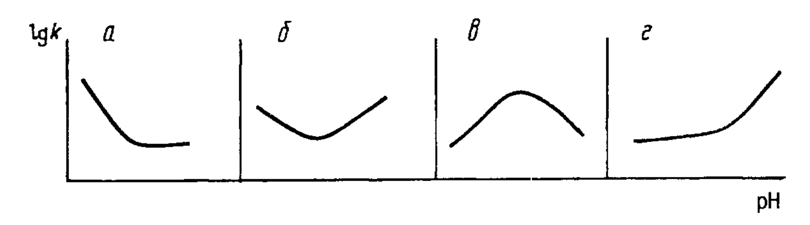


Рис. 3.9. Зависимость $\lg k$ от pH для различных типов кислотного или основного катализа

Кривая *а* соответствует реакции, которая катализируется кислотой, но не основанием, а кривая *г* — реакции, катализируемой основанием, но не кислотой. Горизонтальные участки на этих кривых отражают скорость «некаталитической» реакции (а точнее реакции, катализируемой водой или молекулами другого растворителя). Кривая *б* показывает, что данная реакция катализируется и кислотой и основанием, причем ее минимум не обязательно расположен в районе pH 7, а может быть смещен в сторону более низких или более высоких значений, в зависимости от того, чем эффективнее катализируется данная реакция: кислотой или основанием. Кривая *в* отвечает двухстадийной реакции, когда одна стадия ингибируется при добавлении кислоты, а другая стадия при этом ускоряется. Например, образование оксимов в реакции кетонов

с гидроксиламином замедляется в кислои среде из-за дезактивации гидроксиламина протонированием, но вторая стадия этой реакции — дегидратация — катализируется кислотой и поэтому замедляется при высоких pH. Во всех случаях наклоны прямых на рис. 3.9 должны быть равны ± 1, поскольку скорости таких реакций обычно пропорциональны концентрации $[H_3O^+]$ или $[OH^-]$.

3.3.6.а. ПРИНЦИП СТАЦИОНАРНОСТИ

В большинстве случаев органические реакции не элементарны, а состоят из двух или большего числа дискретных стадий. В ходе реакций образуются интермедиаты, которые, как правило, мало устойчивы. Рассмотрим следующую двухстадийную реакцию:

$$\text{реагент(ы)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{интермедиат} \overset{k_2}{\rightleftharpoons} \text{продукт(ы)}.$$

Скорость образования продуктов равна константе скорости k_2, умноженной на концентрацию интермедиата. Если интермедиат нестабилен (т. е. обладает высокой энергией), то его концентрация на всех стадиях реакции будет мала, и можно допустить, что она будет постоянна. Это приближение называют *принципом стационарных концентраций*, или *принципом стационарности.* Из него следует, что скорость образования интермедиата в точности равна скорости его деструкции:

$$k_1[\text{реагенты}] = k_{-1}[\text{интермедиат}] + k_2[\text{интермедиат}].$$

Таким образом, скорость реакции определяется выражением

$$\text{скорость} = k_2[\text{интермедиат}] = \frac{K_1 k_2[\text{реагенты}]}{k_{-1} + k_2}. \qquad (3.21)$$

Это выражение можно представить в форме

$$\text{скорость} = \frac{k_1[\text{реагенты}]}{z + 1},$$

где $z = k_{-1}/k_2$ — фактор распределения, показывающий, в какой мере интермедиат склонен превращаться назад в реагенты, а не переходить в продукты реакции.

Если $k_2 \gg k_1$ (т. е. $z \to 0$), то уравнение (3.21) упрощается:

$$\text{скорость} = k_1[\text{реагенты}].$$

Это означает, что каждая молекула интермедиата быстро дает продукты, и стадией, определяющей скорость всей реакции (лимитирующей стадией), является образование интермедиата (рис. 3.10,*а*). В такой реакции никакие события, происходящие после первой

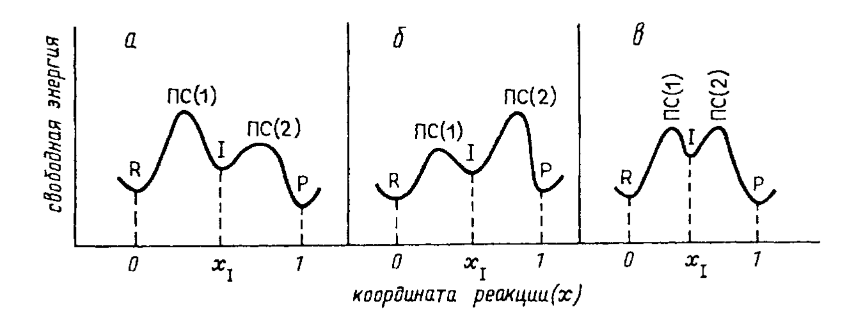


Рис. 3.10. Зависимость свободной энергии от координаты реакции $R \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I \xrightarrow{k_2} P$ (R — реагенты, I — интермедиат, P — продукты). *а* — $k_2 \gg k_{-1}$; *б* — $k_{-1} \gg k_2$; *в* — $k_{-1} \approx k_2$. $\Delta G^{\neq}$ — свободная энергия активации лимитирующей стадии

стадии, не дают кинетического эффекта. В уравнение для скорости не входят концентрации никаких частиц, участвующих в реакции после первой стадии, поэтому на основании кинетического анализа нельзя сказать, через сколько стадий проходит реакция после образования интермедиата. Реакция неотличима от простого одностадийного процесса, и, чтобы доказать ее сложность, нужны некинетические методы. Иногда это сделать легко: например, в реакции типа

$$A + B \overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons} I \xrightarrow[\text{быстро}]{+D} \text{продукты}$$

частица D входит в состав продуктов, но не входит в кинетическое уравнение.

В реакциях такого типа изменение частицы D не может влиять на скорость и поэтому реакции с различными D (D_1, D_2, D_3, ...) идут с одинаковой скоростью. Так, катализируемое щелочами галогенирование ацетона хлором, бромом или йодом идет с одинаковой скоростью и подчиняется следующему кинетическому уравнению:

$$\text{скорость} = k[CH_3COCH_3][OH^-].$$

Следовательно, можно предложить такой механизм:

$$CH_3COCH_3 + OH^- \xrightarrow[\text{медленно}]{k} (CH_3COCH_2)^- \xrightarrow[\text{быстро}]{Hal_2}$$
$$\rightarrow CH_3COCH_2Hal.$$

Теперь рассмотрим случай, когда $k_{-1} \gg k_2$ ($z \rightarrow \infty$). Для такой реакции

$$\text{скорость} = (k_1k_2/k_{-1})[\text{реагенты}] = K_1k_2[\text{реагенты}].$$

Это означает, что в реакции быстро устанавливается равновесие между реагентами и интермедиатом (константа равновесия K_1), а лимитирующей стадией всей реакции является переход интермедиата в продукты (рис. 3.10,*б*). В этом случае реагент D, который вступает в реакцию на второй стадии, входит в кинетическое уравнение и общий кинетический порядок реакции может быть третьим:

$$\mathrm{A}+\mathrm{B} \underset{\text{быстро}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} I \xrightarrow[k_2;\,\text{медленно}]{+\mathrm{D}} \text{продукты};$$

$$\text{скорость} = K_1 k_2[\mathrm{A}][\mathrm{B}][\mathrm{D}].$$

Такой случай наблюдался при катализируемой кислотами этерификации уксусной кислоты этанолом:

$$CH_3-C(=O)OH + H^+ \rightleftharpoons CH_3-C(OH)_2^+ \xrightarrow[k_2,\ \text{медленно}]{+C_2H_5OH} CH_3-C(OH)_2-\overset{\oplus}{O}(H)C_2H_5 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{\text{быстро}} CH_3-C(=O)OC_2H_5 + H_2O\ .$$

Если фактор распределения $z \approx 0,5$, т. е. интермедиат I переходит в реагенты и продукты в сравнимой пропорции, то уравнение (3.21) нельзя упростить и может наблюдаться сложная кинетическая картина:

$$\mathrm{A}+\mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{I} \xrightarrow[\mathrm{D}]{k_2} \text{продукты}; \quad \text{скорость} = \frac{k_1 k_2[\mathrm{A}][\mathrm{B}][\mathrm{D}]}{k_{-1}+k_2[\mathrm{D}]}.$$

Такая реакция имеет первый кинетический порядок по [A] и [B], но ее зависимость от [D] может быть разной. Если концентрация [D] очень низка, то $k_{-1} \gg k_2$ [D] и реакция имеет общий третий порядок, а ее скорость определяется стадией k_2. Если концентрация D очень велика, то может случиться, что k_2 [D] станет значительно больше, чем k_{-1}, лимитирующей стадией станет k_1, [D] исчезнет из кинетического уравнения и реакция будет иметь общий второй порядок: первый по [A] и первый по [B]. Между этими двумя крайними случаями простой зависимости скорости реакции от концентрации [D] наблюдаться не будет.

Если в реакции образуется достаточно стабильный интермедиат, то с течением времени он сначала будет накапливаться в реакционной смеси, а затем его концентрация будет падать. В таком случае принцип стационарности применяться не может, но зато появляется возможность для прямого изучения интермедиата (например, спектроскопически).

3.3.6.6. СПЕЦИФИЧЕСКИЙ КИСЛОТНЫЙ ИЛИ ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

Между атомами электроотрицательных элементов (O, N и др.) перенос протона происходит очень быстро (см. разд. 2.3.2, гл. 2); поэтому во многих реакциях вначале устанавливается равновесие между реагентом R и его сопряженной кислотой RH^+, а затем RH^+ в лимитирующей скорость стадии образует продукт P. В случае водных растворов

$$R + H_3O^+ \underset{\text{быстро}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} RH^+ + H_2O,$$

$$RH^+ \xrightarrow[\text{медленно}]{k_2} P.$$

Применяя принцип стационарности, получаем

$$\text{скорость} = K_1 k_2 [R][H_3O^+].$$

Такая кинетика характерна, например, для гидролиза эфиров карбоновых кислот RCOOR в кислой среде. Протон, захваченный на первой стадии, возвращается в среду на второй стадии, и, следовательно, концентрация $[H_3O^+]$ в ходе реакции остается постоянной. По этой причине $[H_3O^+]$ можно исключить из выражения для скорости и тогда получится уравнение реакции псевдопервого порядка, в которое не входит концентрация катализатора $[H_3O^+]$

$$\text{скорость} = K_1 k_2 [R].$$

Тем не менее катализ легко обнаружить, если изучать кинетику при разных pH; тогда мы найдем, что константа скорости реакции псевдопервого порядка увеличивается пропорционально увеличению $[H_3O^+]$ (рис. 3.9).

Если скорость реакции пропорциональна только концентрации $[H_3O^+]$ (т. е. обратно пропорциональна pH), то такой случай называется *специфическим кислотным катализом*. В неводных средах специфический кислотный катализ осуществляется молекулами протонированного растворителя, например NH_4^+ в жидком аммиаке, $CH_3COOH_2^+$ в уксусной кислоте, $H_3SO_4^+$ в 100%-й H_2SO_4 и т. д. Кислота, сопряженная нейтральной молекуле растворителя, называется *ионом лиония*; следовательно, специфический кислотный катализ — это катализ ионами лиония.

Аналогично, если скорость реакции пропорциональна только концентрации гидроксильных ионов $[OH^-]$ (т. е. pH), то это означает, что наблюдается *специфический основной катализ*. С точки зрения механизма реакций, специфический основной катализ означает,

что реакция начинается с быстрого отрыва протона гидроксильным ионом:

$$RH + OH^- \underset{\text{быстро}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} R^- + H_2O,$$

$$R^- \xrightarrow[\text{медленно}]{k_2} P,$$

$$\text{скорость} = K_1 k_2 [RH][HO^-].$$

Примером такой реакции является альдольная конденсация:

$$2CH_3C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \xrightarrow{OH^-, H_2O} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$$

ацетальдегид (этаналь) — β-оксимасляный альдегид (3-оксибутаналь)

Основание, сопряженное нейтральной молекуле протонного растворителя, называется *лиатным ионом*; следовательно, специфический основной катализ — это катализ лиатным ионом (например, CH_3O^- в CH_3OH, димсиланионом $CH_3SOCH_2^-$ в ДМСО и т. д.).

3.3.6.в. ОБЩИЙ КИСЛОТНЫЙ И ОБЩИЙ ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

Скорость реакций, катализируемых кислотами и основаниями, не во всех случаях контролируется только значением pH раствора. Например, гидролиз этилового эфира ортоуксусной кислоты в мягких условиях можно остановить на стадии этилацетата:

$$CH_3-C(OC_2H_5)_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3-C{\overset{O}{\underset{OC_2H_5}{\lessgtr}}} + 2C_2H_5OH.$$

Эта реакция катализируется кислотами, но не катализируется основаниями. В *мета*-нитрофенолятном буферном растворе при фиксированном значении pH скорость реакции не постоянна, а увеличивается при увеличении концентрации буфера[1]. Это означает,

[1] Буферным раствором называется раствор, содержащий сравнимые концентрации относительно слабой кислоты (в рассматриваемом случае *мета*-нитрофенола) и ее сопряженного основания (*мета*-нитрофенолятного аниона). Роль буфера можно проиллюстрировать следующим примером. При добавлении 0,01 мл концентрированной HCl в литр воды pH изменяется от 7 до 4. Если такое же количество HCl добавить в буферный раствор, содержащий равные количества ацетата натрия и уксусной кислоты, то pH уменьшится от 4,75 всего лишь до 4,74.

что кроме H_3O^+ реакция катализируется также недиссоциированным *мета*-нитрофенолом (AH). Общая скорость, таким образом, является суммой скоростей параллельных реакций, одна из которых катализируется H_3O^+, другая AH, а третья, «некаталитическая», реакция на самом деле катализируется самой водой:

$$CH_3-C(OEt)_2-OEt \cdots H-OH_2^{\oplus} \xrightarrow[-EtOH,\,-H_2O]{k_1,\ \text{медленно}}$$

$$CH_3-C(OEt)_2-OEt \cdots H-A \xrightarrow[-EtOH,\,-A^{\ominus}]{k_2,\ \text{медленно}} CH_3-\overset{+}{C}(OEt)_2 \xrightarrow[\text{реакции}]{\text{дальнейшие быстрые}} \text{продукты}$$

$$CH_3-C(OEt)_2-OEt \cdots H-OH_2 \xrightarrow[-EtOH,\,-OH^{\ominus}]{k_3,\ \text{медленно}}$$

В данном случае $k_1 = 2{,}1 \cdot 10^4$, $k_2 = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$ и $k_3 = 10^{-7}$ (л/моль·с).

Рассмотренная реакция является примером *общего кислотного катализа*, который характеризуется тем, что катализатором является любая кислота (*мета*-нитрофенол, вода), присутствующая в растворе, а не только сопряженная кислота растворителя (H_3O^+). Наблюдаемая константа скорости в случае общего кислотного катализа, таким образом, определяется выражением

$$k_{набл} = \Sigma k_i[HA_i].$$

Аналогично, *общий основной катализ* описывается уравнением

$$k_{набл} = \Sigma k_i[B_i],$$

где B_i — каждое конкретное основание, содержащееся в растворе. Примером такой реакции является гидролиз уксусного ангидрида в водном ацетатном буфере:

$$(CH_3-CO)_2O \xrightarrow[k_{набл}]{OH^-,\ CH_3COO^-,\ H_2O} 2CH_3COOH.$$

Общий кислотный катализ обычно проявляется в том случае, когда перенос протона между субстратом и основанием является медленным процессом. Как правило, это характерно для СН-кислот и С-оснований (см. разд. 3.5.1). Рассмотрим несколько хорошо исследованных примеров.

Известно, что образование енолят-анионов, например из ацетальдегида, является медленным процессом:

$$\underset{\substack{|\\ H\\ \\ B_i}}{CH_2}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow[\text{медленно}]{k_i} \underset{B_iH^{\oplus}}{CH_2 \overset{\ominus}{=\!=} C}\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{\text{быстро}} \begin{matrix}\text{продукты}\\ \text{(например, альдоль)}\end{matrix}.$$

Это приводит к кинетическому уравнению

$$\text{скорость} = k_i[RH][B_i],$$

где RH — органический субстрат, в данном случае ацетальдегид, являющийся СН-кислотой. Если в растворе содержится несколько оснований B_i, то каждое из них катализирует реакцию путем отщепления протона от RH с собственной скоростью. Общая скорость реакции будет суммой скоростей этих отдельных реакций.

В кислотном гидролизе виниловых эфиров медленной стадией является присоединение протона по двойной связи, т. е. С-протонирование:

$$CH_2{=}CH{-}OC_2H_5 \xrightarrow[\text{медленно}]{H_3O^+ \text{ или } AH}$$

$$\to CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}OC_2H_5(CH_3{-}CH{=}\overset{+}{O}C_2H_5) \xrightarrow[\text{быстро}]{H_2O}$$

$$\to CH_3CH{=}O + C_2H_5OH.$$

В этом случае действует общий кислотный катализ.

При енолизации ацетальдегида в буферных растворах сначала происходит быстрое протонирование по кислороду, а затем медленный перенос протона от углерода к основанию A_i^-:

$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \underset{\text{быстро}}{\overset{H_3O^+,\,k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3{-}CH{=}\overset{\oplus}{O}H \xrightarrow[\text{медленно } k_2]{H_2O \text{ или } A^-}$$

$$\to CH_2{=}CH{-}OH + H_3O^+ \text{ или } HA.$$

В этом случае

$$\text{скорость} = k_1k_2[R][H_3O^+][A_i^-].$$

Поскольку константа диссоциации $K_{ai} = \frac{[H_3O^+][A_i^-]}{[HA_i]}$,

$$\text{скорость} = K_{ai}K_1k_2[R][A_iH]. \qquad (3.22)$$

Это уравнение отражает общий кислотный катализ кислотой A_iH. На первый взгляд кажется довольно странным, что реакция, медленной стадией которой является атака основанием, катализируется кислотой. Однако концентрация $[A_iH]$ связана с концентрацией как $[H_3O^+]$, так и $[A^-]$, т. е. увеличение $[A_iH]$ приводит к увеличению $[A^-]$, а также $[H_3O^+]$ (и следовательно, [RH]). Такой тип реакции называется *общеосновно-специфически-кислотным катализом*. Соответствующий механизм для общего основного катализа называется *общекислотно-специфически-основным катализом:*

$$RH + HO^- \underset{\text{быстро}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} R^- + H_2O,$$

$$R^-HB_i^+ \xrightarrow[\text{медленно}]{} RH + B_i^-,$$

$$\text{скорость} = K_{bi}K_1k_2[RH][B_i].$$

В некоторых случаях реакции имеют механизм, по кинетическому уравнению похожий на общий кислотный катализ, но без полного переноса протона от кислоты к субстрату. Реакция может ускоряться просто образованием водородной связи между R и A_iH:

$$R + HA_i \underset{\text{быстро}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} R\ldots HA_i \xrightarrow[\text{медленно}]{k_2} P,$$

$$\text{скорость} = K_1k_2[R][A_iH].$$

Комплексы, подобные $R\ldots HA_i$, могут образовываться не только с кислотами Бренстеда, но и с кислотами Льюиса, т. е. реакции могут катализироваться не только протоном, но и ионами металлов. Например, щавелевоуксусная кислота склонна к реакции декарбоксилирования:

$$HOOC{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}COOH \rightarrow CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}COOH + CO_2.$$

щавелевоуксусная кислота — пировиноградная кислота

Эта реакция идет через анион кислоты и катализируется ионом Al^{3+}; при этом образуется комплекс, в котором разрыв связи C−C облегчен поляризующим действием иона алюминия:

$$HOOCCOCH_2COO^- + Al^{3+} \longrightarrow \text{[Al}^{3+}\text{-хелат]} \xrightarrow{-CO_2} \longrightarrow$$

Кислотно-основные реакции являются причиной каталитического действия многих ферментов. Так, химотрипсины катализируют гидролиз сложных эфиров и амидов в нейтральной среде. В этой реакции осуществляется *внутримолекулярный общий кислотный* и *основной катализ* двухстадийного переноса ацильной (R–C(=O)–)-группы, — сначала от субстрата к оксиметильной группе серина, а затем при гидролизе ацилсерина. Третичная структура фермента такова, что три аминокислоты остатка (всего их 245), а именно аспарагиновой кислоты (№ 102 в цепи), гистидина (№ 57) и серина (№ 195), идеально расположены в пространстве для переноса протона:

Asp-102 His-57 Ser-195

$$\longrightarrow \xrightarrow{-R'O^-} \longrightarrow \longrightarrow \text{и т.д.}$$

3.3.7. УРАВНЕНИЕ БРЕНСТЕДА

В 1920-х годах Бренстед и Педерсен получили экспериментальные данные, показывающие, что чем сильнее соединение A_iH (или

B_i) как кислота (или основание), тем оно эффективнее как общий кислотный (основной) катализатор. Это означает, что поведение кислот и оснований при ионизации (обмен протона с растворителем) тесно связано с их поведением как общих кислотных и основных катализаторов. Соотношение между силой кислоты или основания и скоростью катализируемых ими реакций называется *каталитическим законом Бренстеда.* Этот закон записывается следующим образом:

$$\lg k_\text{а} = \alpha \lg K_\text{а}(\text{AH}) + \text{const},$$

$$\lg k_\text{в} = -\beta \lg K_\text{а}(\text{BH}^+) + \text{const},$$

где $k_\text{а}$ и $k_\text{в}$ — константы скорости реакций, катализируемых кислотами и основаниями соответственно; $K_\text{а}(\text{AH})$ и $K_\text{а}(\text{BH}^+)$ – константы диссоциации катализаторов; α и β — коэффициенты Бренстеда, не зависящие от природы AH или BH^+, а зависящие только от типа реакции и условий ее проведения. Поскольку $\lg K_\text{а} = -pK_\text{а}$,

$$\lg k_\text{а} = -\alpha \text{p}K_\text{а}(\text{AH}) + \text{const}, \qquad (3.23)$$

$$\lg k_\text{в} = \beta \text{p}K_\text{а}(\text{BH}^+) + \text{const}. \qquad (3.24)$$

Другими словами, изменение свободной энергии ΔG° при кислотно-основном равновесии пропорционально изменению свободной энергии активации ΔG° (раздел 3.3.7.г) при переходе от реагентов к переходному состоянию переноса протона.

Для кислот

$$\text{AH} + \text{S (растворитель)} \xrightleftharpoons{K_\text{а}(\text{AH})} \text{A}^- + \text{SH}^+, \quad \Delta G^\circ = RT\text{p}K_\text{а}(\text{AH});$$

$$\text{R (реагент)} + \text{AH} \xrightarrow{k_\text{а}} \underset{\substack{\text{переходное состояние} \\ \text{переноса протона} \\ \text{от AH к R}}}{\text{R}\ldots\text{H}\ldots\text{A}}, \quad \Delta G^{\neq} = -RT \ln k_\text{а};$$

$$\Delta G^{\neq} \quad \text{пропорционально} \quad \Delta G^\circ.$$

Для оснований

$$\text{B} + \text{SH (растворитель)} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{S}^-, \quad \Delta G^\circ = -RT\text{p}K_\text{а}(\text{BH});$$

$$\text{RH (реагент)} + \text{B} \rightarrow \underset{\substack{\text{переходное состояние} \\ \text{переноса протона} \\ \text{от RH к B}}}{\text{R}\ldots\text{H}\ldots\text{B}}, \quad \Delta G^{\neq} = -RT \ln k_\text{в};$$

$$\Delta G^\circ \quad \text{пропорционально} \quad \Delta G^{\neq}.$$

Уравнение Бренстеда является одним из соотношений линейности свободных энергий (так как ΔG° пропорционально $\Delta G^{\neq}$) и тесно связано с уравнением Гаммета (разд. 3.4.5).

3.3.7.а. ВЕЛИЧИНА И СМЫСЛ КОЭФФИЦИЕНТОВ БРЕНСТЕДА

Общий кислотный и общий основной катализ с медленным переносом протона

В типичном случае общего кислотного или общего основного катализа перенос протона от АН к R или от RH к B является самой медленной стадией общего многостадийного процесса (разд. 3.3.6.в). Рассмотрим, например, энергетический профиль реакции для общего основного катализа, когда скорость реакции контролируется переносом протона от реагента RH к катализатору B_0 (рис. 3.11,*а*). Энергетический профиль можно представить как результат наложения друг на друга отдельных параболических кривых потенциальной энергии для RH и B_0H^+, соответствующих растяжению связи R—H при переходе от (RH + B_0) к переходному состоянию (R...H...B_0) и растяжению связи B_0—H при переходе от ($B_0H^+ + R^-$) к этому же переходному состоянию (последний процесс происходит в обратной реакции, рис. 3.11,*б*).

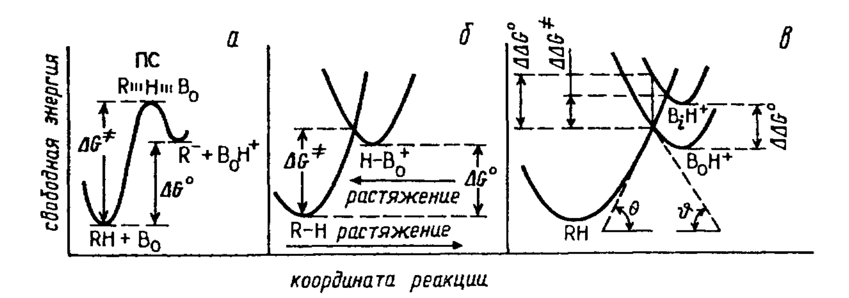


Рис. 3.11. Реакции переноса протона (*а*), ее моделирование двумя кривыми растяжения связей (*б*) и вывод соотношения Бренстеда (*в*)

Теперь изменим катализатор B_0 на немного более слабое основание B_i. Энергия сопряженной кислоты B_iH^+ будет немного выше энергии B_0H^+, а если B_i и B_0 не очень отличаются по типу и строению (например, B_i и B_0 — два замещенных в кольце анилина, однако нельзя брать случаи, когда, например, B = анилин, а $B_0 = CH_3O^-$), то форма двух кривых BH^+ будет одинакова и просто одна парабола будет вертикально сдвинута относительно другой без изменения (рис. 3.11,*в*). Разность свободных энергий активации $\Delta\Delta G^{\neq}$ для двух реакций RH + B_0 и RH + B_i в таком случае будет приблизительно пропорциональна разности стандартных свободных энергий $\Delta\Delta G^{\circ}$ для равновесной диссоциации B_0H^+ и B_iH^+. Если представить ветви парабол в области пересечения

параллельными прямыми, то из рис. 3.11,*в* следует:

$$\Delta\Delta G^{\neq} = \frac{\mathrm{tg}\,\Theta}{\mathrm{tg}\,\Theta + \mathrm{tg}\,\vartheta}\Delta\Delta G^{\circ},$$

т. е.

$$\lg[k_{\text{в}}(i)/k_{\text{в}}(0)] = \frac{\mathrm{tg}\,\Theta}{\mathrm{tg}\,\Theta + \mathrm{tg}\,\vartheta}\lg[K_{\text{в}}(i)/K_{\text{в}}(0)]$$
$$= -\beta[\mathrm{p}K_{\text{a}}(\mathrm{BH^+}) - \mathrm{p}K_{\text{a}}(\mathrm{B_0H^+})].$$

Таким образом, величина коэффициента Бренстеда β (и, аналогично, для кислотного катализа величина α) зависит от наклонов кривых для RH и BH^+ в точке их пересечения. Как показано на рис. 3.12, величина коэффициента Бренстеда должна лежать в пределах от 0 до 1, т. е.

$$0 \le \beta \le 1 \text{ для реакции } \mathrm{RH} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{R}^{\ominus} + \mathrm{BH}^{\oplus}$$

и

$$0 \le \alpha \le 1 \text{ для реакции } \mathrm{R} + \mathrm{AH} \rightarrow \mathrm{RH}^{\oplus} + \mathrm{A}^{\ominus}.$$

Если кривые пересекаются в вершине параболы RH, то $\beta = 0$ (рис. 3.12,*а*) и перенос протона происходит без затраты энергии. Такую реакцию практически реализовать очень трудно, так как при больших скоростях переноса протона лимитирующей стадией может стать процесс образования комплекса соударения RH с B и наблюдаемая величина $\beta = 0$ практически будет следствием диффузионного контроля, а не характера пересечения энергетических кривых. Следовательно, $\alpha \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow 0$, если скорость переноса

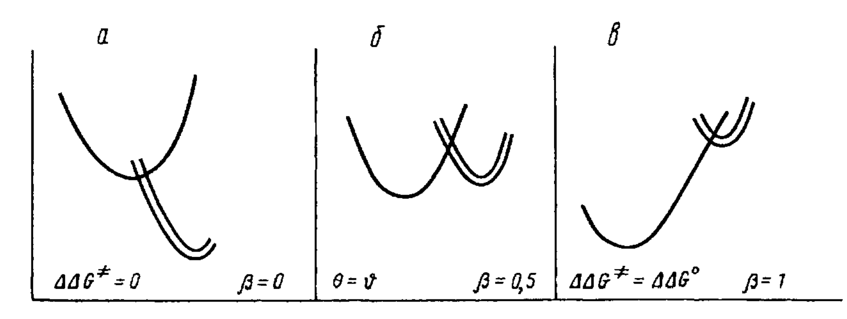


Рис. 3.12. Физический смысл коэффициента Бренстеда. *а* — $\mathrm{tg}\,\Theta \rightarrow 0$; по энергии и структуре переходное состояние (R ... H ... B) очень близко к реагентам (RH + B). *б* — обычная реакция. *в* — переходное состояние очень близко к продуктам реакции ($R^- + BH^+$), $\mathrm{tg}\,\vartheta \rightarrow 0$

протона контролируется диффузией реагентов. Если кривые пересекаются в вершине параболы BH^+, то $\beta = 1$ (рис. 3.12,*в*). В этом случае реагенты переходят в продукт путем постепенного подъема по склону энергетической поверхности и «яма» на кривой BH^+ фактически является высшей точкой поверхности. Очевидно, что $\alpha \to 1$ ($\beta \to 1$) характерны для очень медленных процессов переноса протона (реакция очень слабых кислот с очень слабыми основаниями).

Наиболее часто в практике встречаются случаи, когда $0 < \alpha(\beta) < 1$ (рис. 3.12,*б*).

Таким образом, величина коэффициента Бренстеда проливает свет на структуру переходного состояния. Если $\alpha(\beta)$ малы по величине, то структура переходного состояния близка к структуре реагентов, активационного барьера почти нет и лимитирующей стадией может быть диффузия реагентов друг к другу. Если $\alpha(\beta)$ приближаются к единице, то структура переходного состояния близка к структуре продуктов реакции.

Общий кислотный и общий основной катализ с быстрым переносом протона

Если перенос протона между катализатором и субстратом происходит быстро и при этом вначале устанавливается кислотно-основное равновесие с образованием сопряженной кислоты (или сопряженного основания) субстрата, которая дальше превращается в продукты (енолизация ацетальдегида; разд. 3.3.6.в), то смысл коэффициента Бренстеда будет немного иной. Для общего кислотного катализа

$$R + H_3O^+ \underset{\text{быстро}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} RH^+ + H_2O,$$

$$RH^+ + A^- \xrightarrow[\text{медленно}]{k_2} R + HA$$

на основании уравнения (3.22) можно написать

$$K_{\text{набл}} = K_a(AH) \cdot K_1 \cdot k_2$$

или

$$\lg k_{\text{набл}} = \lg K_a + \lg K_1 + \lg k_2.$$

Применяя уравнение Бренстеда (3.24) для основного катализа на второй стадии, получим

$$lgk_2 = -\beta \lg K_a(AH) + \text{const}.$$

Следовательно,

$$\lg k_{\text{набл}} = (1 - \beta)\lg K_a(\text{AH}) + \lg K_1 \text{const}.$$

K_1 не зависит от природы катализатора AH, и поэтому полученное соотношение будет нормальным уравнением Бренстеда для кислотного катализа с коэффициентом

$$\alpha = 1 - \beta. \qquad (3.25)$$

Это тоже очень важное соотношение. Когда серия кислот AH реагирует с одним и тем же основанием B, сумма коэффициентов для прямой реакции

$$\text{AH} + \text{B} \xrightarrow{k_{\text{AH}}} \text{BH}^+ + \text{A}^-$$

и обратной реакции

$$\text{BH}^+ + \text{A}^- \xrightarrow{k_{\text{A}^-}} \text{AH} + \text{B}$$

равна единице, поскольку

$$\lg K = \lg k_{\text{AH}} - \lg k_A = -\text{p}K_a(\text{AH}) + \text{p}K_a(\text{BH}^+),$$

где $K = k_{\text{AH}}/k_{\text{A}}$ — константа равновесия $\text{AH} + \text{B} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{A}^-$.

Подставляя уравнение (3.23), получаем

$$\lg k_{\text{A}^-} = (1 - \alpha),\ \text{p}K_a(\text{AH}) + \lg k_a(\text{BH}^+) + \text{const}.$$

Таким образом, коэффициент β для обратной реакции равен $(1-\alpha)$, где α — коэффициент для прямой реакции k_{HA}.

3.3.7.б. АНОМАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ БРЕНСТЕДА $\alpha(\beta) < 0$ и $\alpha(\beta) > 1$

Кислоты Бренстеда состоят из протона и его переносчика (сопряженного основания). В переходном состоянии переноса протона протон лежит посередине между старым основанием, отдающим его, и новым основанием, которое его забирает. В продукте реакции протон целиком принадлежит новому основанию. Чем более полно в переходном состоянии протон переносится к новому основанию, т. е. чем ближе переходное состояние к продукту, тем больше влияние структурных изменений (введения заместителей в молекулу кислоты или основания) на константу скорости должно походить на влияние этих же структурных изменений на константу равновесия.

В соответствии с рис. 3.12, чем ближе величина β к единице, тем больше степень переноса протона к основанию, а чем меньше β, тем меньше степень образования связи протона с основанием

в переходном состоянии. Аналогично высокие и низкие значения α связаны соответственно со значительным и незначительным переносом протона от кислоты в переходном состоянии.

Такая точка зрения на смысл коэффициентов α и β, обоснованная на рис. 3.12, тем не менее не объясняет экспериментально обнаруженные случаи, когда эти коэффициенты были отрицательны или больше единицы. Например, для нитроалканов $\alpha = -0{,}48$:

$$R_2CHNO_2 \xrightarrow[H_2O]{OH^-} (R_2CNO_2)^- + H_2O \quad (R{=}H, CH_3).$$

Для реакции серии 1-арил-2-нитропропанов наблюдалась корреляция скоростей переноса протона к лиатному иону OH^- в водном метаноле с pK_a в соответствии с законом Бренстеда, но при этом $\alpha = 1{,}68$:

$$ArCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle H}{C}}-NO_2 \underset{}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \left[ArCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle H...OH^-}{C}}-\overset{\oplus}{N}{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O^{\ominus}}}\right] \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons ArCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{C}=\overset{\oplus}{N}{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O^{\ominus}}{\searrow O^{\ominus}}} + H_2O.$$

Из уравнения (3.25) следует, что для обратной реакции $\beta = -0{,}68$. Возникают вопросы: как может быть, что степень переноса протона в переходном состоянии больше, чем в продукте, где протон полностью перешел к основанию? Почему формально оказывается, что в обратной реакции принимающий протон атом углерода в переходном состоянии оказывается менее связанным с протоном, чем в анионе, где протон вообще отсутствует? Как связать значения $\alpha = 1{,}68$ или $\beta = -0{,}68$ с нормальной величиной $\beta = -0{,}5$, наблюдавшейся при отщеплении протона от нитроэтана $C_2H_5NO_2$ под действием различных аминов?

Одно из объяснений необычного поведения 1-арил-2-нитропропанов при депротонировании состоит в утверждении, что в данном случае энергия переходного состояния при изменении Ar изменяется сильнее, чем энергия конечного продукта (аниона). Это значит, что при изменении арильной группы (например, при введении заместителя в бензольное кольцо) парабола AH не просто передвигается вертикально вверх или вниз, но и меняет свою форму, т. е. становится или более или менее крутой (ср. рис. 3.11). Реакции

нитроалканов уменьшают уверенность в том, что α и β характеризуют степень переноса протона в переходном состоянии. Однако в большинстве других случаев это предположение справедливо и обычно согласуется с данными о строении переходного состояния, полученными совершенно иными методами. Поэтому уравнение Бренстеда используется очень широко.

3.3.7.в. КРИВИЗНА ГРАФИКОВ БРЕНСТЕДА

Если ряд кислот (АН) с разными pK_a реагирует с одним и тем же основанием В, то в пределе коэффициент α должен меняться от 0 до 1:

$$\mathrm{AH} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \underset{\text{переходное состояние}}{[\mathrm{A} \ldots \mathrm{H} \ldots \mathrm{B}]} \rightleftharpoons \mathrm{BH}^{+} + \mathrm{A}^{-}.$$

Если кислота АН очень слабая (т. е. ее сопряженное основание A^- намного сильнее принимающего протон основания В), то переходное состояние должно достигаться только при почти полном переносе протона ($\alpha \to 1$). С другой стороны, когда сопряженное основание кислоты АН значительно слабее В, переходное состояние достигается рано (по координате реакции) и α имеет низкую величину (напомним, что $\alpha = 0$ может означать переход к лимитирующей стадии диффузии, см. выше). Таким образом, при широком варьировании НА α будет меняться и графики Бренстеда не будут линейными.

И действительно, кривизна графиков Бренстеда иногда наблюдалась на опыте, однако не так часто, как следовало бы ожидать.

3.3.7.г. ТЕРМОДИНАМИКА ОБЩЕГО КИСЛОТНОГО И ОСНОВНОГО КАТАЛИЗА

Параметры активации. Главное уравнение термодинамики в применении к скоростям реакций записывается следующим образом:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}, \qquad (3.26)$$

где значком $\neq$ обозначается, что берется разность между переходным состоянием и реагентами.

Свободная энергия активации пропорциональна логарифму константы скорости: $\Delta G^{\neq} = -2{,}3RT\lg k$. Энтальпия активации в одностадийных реакциях или в многостадийных реакциях, медленной стадией которых является первая, всегда положительна и лишь в редких случаях используется для установления механизма, однако энтропия активации $\Delta S^{\neq} = S^{\circ}$ (переходное состояние) $-\, S^{\circ}$ (реагенты) в этом отношении очень информативна. Как и в случае

Таблица 3.10

Типичные значения log A и $\Delta S^{\neq}$ для реакций разных типов

Тип реакции (пример)	log A	$\Delta S^{\neq}$, кал/К · моль
Мономолекулярная диссоциация $A-B \rightarrow A+B$	15–17 (c^{-1})	+8 до +17
Мономолекулярное отщепление $-\overset{\vert}{\underset{X}{C}}-\overset{\vert}{\underset{Y}{C}}- \rightarrow \; >C=C< + XY$	12,5–14 (c^{-1})	−3 до +4
Мономолекулярная перегруппировка (реакция Коупа)	9–13 (c^{-1})	−20 до 0
Бимолекулярная ассоциация $A+B \rightarrow A-B$	9–10,5 (л/моль · с)	−20 до −15
Бимолекулярное замещение $A+B-C \rightarrow A-B+C$	7–11 (л/моль · с)	−30 до −10
Бимолекулярная многоцентровая реакция (реакция Дильса–Альдера)	5–9 (л/моль · с)	−40 до −20

ΔS° (раздел 3.3.3.а), $\Delta S^{\neq}$ можно представить как сумму изменений поступательных, колебательных и вращательных степеней свободы. Чем более упорядоченно друг относительно друга расположены атомы реагирующих молекул в переходном состоянии по сравнению с исходным и чем более сольватировано переходное состояние по сравнению с исходным, тем $\Delta S^{\neq}$ более отрицательна. Типичные значения энтропии активации для главных типов органических реакций приведены в табл. 3.10.

Экспериментально величины $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ можно определить из уравнения Аррениуса:

$$k = Ae^{-E_a/RT},$$

где E_a — энергия активации реакции, которая определяется из температурной зависимости логарифма константы скорости (из наклона прямой в координатах $\lg k - 1/T$); A — предэкспоненциальный

множитель. Энергия активации связана с энтальпией активации:

$$\Delta H^{\neq} = E_a - nRT,$$

где n — порядок реакции, а предэкопоненциальный множитель связан с энтропией активации соотношением

$$A = (kT/h)e^n e^{\Delta S^{\neq}/R},$$

где k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; R — газовая постоянная. Значения log A для разных реакций также даны в табл. 3.10.

Термодинамические причины общего кислотного и основного катализа. Как уже упоминалось в разделах 3.3.6.б и 3.3.6.в, отличие общего кислотного катализа от специфического катализа ионом лиония состоит в том, что в первом случае в реакции участвует сопряженное основание катализирующей кислоты. Ниже приведены упрощенные схемы переноса протона в воде:

$$R\cdots H-\overset{\oplus}{O}\begin{matrix} H\cdots\cdots(OH_2)_{m-1} \\ H\cdots\cdots(OH_2)_n \end{matrix} \qquad\qquad R\cdots\cdots H-A\cdots\cdots(H_2O)_{m+n}$$

Специфический кислотный катализ
$R + H^+ + (m + n)\ H_2O$

Общий кислотный катализ
$R + H^+ + A^- + (m + n)\ H_2O$

При сравнении этих двух схем видно, что в случае общего кислотного катализа из-за включения A^- в переходное состояние будет происходить дополнительная потеря поступательной и колебательной энтропии. Расчеты показывают, что такая потеря составит 15–20 кал/(К · моль), что должно уменьшить скорость реакции в 10^3–10^4 раз. Почему же реакция не идет по пути взаимодействия только с ионом лиония, а еще и выбирает такой обременительный путь?

Ответ состоит в том, что включение сопряженного основания в переходное состояние скомпенсирует связанную с этим потерю энтропии. Если сопряженное основание является анионом A^-, а остальная часть переходного состояния несет положительный заряд, то электростатическое взаимодействие может скомпенсировать потерю поступательной и вращательной энтропии. Другими словами, включение основания может понизить энтальпию активации. Например, при гидролизе триэтилортоацетата (разд. 3.3.6.в) в случае специфического кислотного катализа образуется обладающий высокой энергией протонированный катион, а при общем кислотном катализе такой катион не образуется:

$$CH_3-\underset{OEt}{\overset{OEt}{C}}-OEt + H_3O^+ \underset{}{\overset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons}} H_2O + CH_3-\underset{OEt}{\overset{Et-\overset{\oplus}{O}-H}{C}}-OEt \xrightarrow{\text{медленно}} CH_3-\underset{OEt}{\overset{\oplus}{C}}-OEt + EtOH.$$

интермедиат,
имеющий высокую энергию

$$CH_3-\underset{OEt}{\overset{OEt}{C}}-OEt + HA \overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons} CH_3-\underset{OEt}{\overset{EtO\cdots H\cdots A}{C}}-OEt \longrightarrow CH_3-\underset{OEt}{\overset{\oplus}{C}}-OEt + EtOH.\quad A^{\ominus}$$

переходное
состояние

Для данной реакции энергетически ($\Delta G^{\neq}$) выгоднее идти по второму пути, с потерей энтропии из-за включения в переходное состояние сопряженного основания кислоты АН, но зато с низкой энтальпией, чем преодолевать высокий барьер на стадии образования протонированного катиона — сопряженной кислоты *орто*-эфира.

3.3.7.д. ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЗМ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ИНТЕРМЕДИАТА

Если в реакции образуется некий интермедиат, то механизм реакции зависит от времени его жизни. Если интермедиат разлагается мономолекулярно со скоростью большей, чем 10^{13} $с^{-1}$ (предельное значение частоты колебаний), или бимолекулярно (со скоростью большей, чем $5 \cdot 10^9$ л/(моль · с) (предел скорости диффузии), то фактически его не существует и реакцию нужно рассматривать как согласованный процесс с одновременным разрывом старых и образованием новых связей. Если интермедиат имеет большее время жизни, то он может существовать, но вопрос о том, пойдет ли реакция через него или найдет другой, более легкий, согласованный путь, зависит от строения субстрата, второго реагента, среды, присутствия катализаторов и т. п.

Чтобы проиллюстрировать связь между типом кислотно-основного катализа и временем жизни интермедиата, рассмотрим реакцию присоединения тиолов и тиолят-ионов к молекуле ацетальдегида. В обобщенном виде механизм нуклеофильного присоединения по карбонильной группе можно записать следующим образом:

$$Nu:^{\ominus} + CH_3-C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow H}\end{matrix} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3-\underset{Nu(I^{\ominus})}{\overset{O^-}{C}}-H \underset{k_2}{\xrightarrow{+HA}} CH_3-\underset{Nu}{\overset{OH}{C}}-H + A^{\ominus}, \quad (3.27)$$

Таблица 3.11

Механизм присоединения тиолятов и тиолов к ацетальдегиду

	k_{-1} (c^{-1})	α	Механизм
$C_2H_5S^{\ominus}$	$6 \cdot 10^6$	0	некаталитический
$CH_3O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2S^{\ominus}$	$7 \cdot 10^7$	см. рис. 3.12	захват I^- кислотой AH
$ARS^{\ominus}$	10^8–10^{10}	0,16–0,26	H-связывание (предассоциация)
RSH	очень быстро	$\sim 0{,}7$	согласованный
$CF_3CH_2OH(+CH_2{=}O)$	$\sim 10^{13}$	0,30	согласованный

где Nu^- — анион нуклеофила; $k_2 = k_{AH}$ [AH] — константа скорости протонирования ионного интермедиата I^-. Время жизни интермедиата I^- зависит от склонности Nu^- к отщеплению от этого интермедиата (k_{-1} в табл. 3.11) и скорости протонизации I^- (k_{AH}[AH]). В первой реакции анион $C_2H_5S^-$ является сильнейшим нуклеофилом (см. разд. 9.5.в, гл. 9), следовательно, очень плохой уходящей группой. Этот анион плохо отщепляется от I^-, и поэтому k_{-1} не очень велика. Протонизация I^- идет гораздо быстрее, чем обратное отщепление $C_2H_5S^-$; следовательно, медленной стадией всего процесса будет стадия k_1. Кислота AH участвует в реакции только после наиболее медленной стадии k_1, и никакого катализа наблюдаться не будет (коэффициент Бренстеда $\alpha = 0$).

При введении электроноакцепторной группы — $COOCH_3$ анион тиолята становится менее нуклеофильным и более склонен отщепляться от I^-, т. е. k_{-1} увеличивается. Поскольку $\Delta G^{\neq}_{-1}$ уменьшается, вторая стадия (k_2) уже может влиять на скорость. Так, если I^- достаточно быстро отщепляет Nu^-, то буферная кислота HA может увеличить общую скорость реакции (3.27), захватывая I^- и таким образом конкурируя или совсем подавляя реакцию k_{-1}. Для $Nu^-{=}CH_3OOCCH_2S^-$ в отсутствие AH $k_{-1} \approx k_2$ (протонизация осуществляется растворителем, т. е. водой). При низких концентрациях [AH] Скорость реакций (3.27) возрастает вследствие увеличения скорости второй стадии. Теперь проявляется общий кислотный катализ и величина коэффициента α хотя и мала, но не равна нулю. Зависимость свободной энергии от коэффициента реакции показывает диаграмма на рис. 3.10,*б*. При высоких AH или при добавлении более сильной кислоты AH стадия k_2 становится очень

быстрой ($k_{AH} \approx 5 \cdot 10^{-9}$ л/(моль·с), т. е. равна скорости диффузии) и тогда медленной будет опять первая стадия (рис. 3.10, *а*), катализ исчезнет и α уменьшится до нуля. Таким образом, график Бренстеда будет нелинеен.

В третьей реакции из табл. 3.11 нуклеофилами являются арилтиолаты ArS^-, которые как нуклеофилы не очень сильные вследствие делокализации отрицательного заряда по кольцу

но зато (по этой же причине) имеют свойства хорошо уходящих групп. В этом случае k_{-1} настолько велика, что I^- уже имеет по сравнению со скоростью диффузии очень короткое время жизни. Интермедиат I^- не успевает захватиться кислотой, поскольку АН не успевает к нему продиффундировать за столь короткое время жизни. Это приводит к изменению механизма. Теперь вместо захвата реализуется каталитический путь, на котором АН играет роль не переносчика протона, а донора водородной связи с карбонильным кислородом альдегида. Образование водородной связи способствует увеличению скорости стадии присоединения нуклеофила (k_1). Такой механизм называется *предассоциативным:*

$$CH_3C(=O)H + H-A \xrightleftharpoons{\text{быстро}} CH_3-C(=O\ldots H-A)H \xrightarrow[\text{медленно}]{Nu^-}$$

$$\rightarrow CH_3-C(O^-\ldots HA)(H)(Nu) \xrightarrow[\text{быстро}]{} CH_3-C(OH)(Nu)-H + A^{\ominus}.$$

Нейтральные тиолы RSH являются еще более слабыми нуклеофилами. Барьер на пути реакции k_{-1} в этом случае мал, и вследствие этого наблюдать интермедиат не удается. Если интермедиат образуется, то он сразу же протонируется и фактически процесс атаки Nu^- и НА будет согласованным (практически одновременное присоединение нуклеофила и протона):

$$RSH + CH_3CHO + HA \xrightarrow{k_c} R\overset{\oplus}{S}HCH(CH_3)OH + A^{\ominus} \xrightarrow[\text{быстро}]{}$$

$$\rightarrow AH + RSCH(CH_3)OH.$$

Перенос протона происходит уже не дискретно, а является частью сложного процесса со значительным барьером (k_c). Коэффициент

Бренстеда поэтому довольно велик: $\alpha = 0,7$. Для присоединения очень слабо нуклеофильного трифторэтанола (см. табл. 3.11) к формальдегиду интермедиат $I^{\pm}$ также имеет очень короткое время жизни и реакция фактически идет по согласованному пути:

$$\begin{array}{c} H\overset{\oplus}{O}CH_2CF_3 \\ | \\ H-C-O^{\ominus} \quad (I^{\pm}) \\ | \\ H \end{array}$$

очень неустойчив (отщепляет CF_3CH_2OH)

3.4. УРАВНЕНИЕ ГАММЕТА

На основании большого количества накопленных экспериментальных данных твердо установлено, что реакционная способность вещества связана с его составом, структурной формулой и наличием определенных функциональных групп. Например, тот факт, что толуол нитруется азотной кислотой быстрее, чем бензол, означает, что толуол также более реакционноспособен и при галогенировании в ядро, и при сульфировании серной кислотой, и в реакции Фриделя—Крафтса, т. е. во всех реакциях электрофильного ароматического замещения (см. гл. 13). Фенол в таких реакциях еще более реакционноспособен, а нитробензол реагирует медленнее бензола. Из этих и других примеров можно сделать вывод, что, наверное, существует некое обобщенное уравнение, связывающее скорости реакций родственных субстратов в процессах, протекающих по одному и тому же механизму. Такое уравнение было предложено Л. Гамметом в 1930-х годах.

В предыдущих разделах этой главы мы видели, насколько сильно влияет на кислотно-основные свойства соединений растворитель. В данном разделе мы сконцентрируем внимание на том, как влияют на кислотно-основные свойства в данном растворителе **относительно небольшие** структурные изменения в молекулах кислот и оснований, например введение заместителей в бензольное кольцо ароматических соединений.

3.4.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Рассмотрим диссоциацию семейства *мета-* и *пара-*замещенных бензойных кислот в воде при 25°C (уравнение (5.23)), которая зависит от природы и положения заместителя Z:

$$\text{Z-C}_6\text{H}_4\text{-COOH} + H_2O \underset{25^\circ C}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} \text{Z-C}_6\text{H}_4\text{-COO}^{\ominus} + H_3O^{\oplus} \quad (3.28)$$

Пусть, хотя это и произвольно, влияние заместителя на кислотность бензойной кислоты будет мерой некоторого свойства заместителя Z (пока нас точно не интересует, что именно отражает это свойство и как оно передается к реакционному центру — карбоксильной группе). Обозначим это свойство символом σ и определим его как разность кислотности незамещенной и замещенной бензойных кислот:

$$\sigma_Z = pK_a(C_6H_5COOH) - pK_a(ZC_6H_4COOH)$$

или

$$\sigma_Z = \lg K_a(ZC_6H_4COOH) - \lg pK_a(C_6H_5COOH).$$

Положительная величина σ означает увеличение кислотности соединения при введении заместителя Z. Кислотность (уравнение (3.28)) увеличивается с ростом способности заместителя принимать на себя отрицательный заряд, возникающий в карбоксилатном анионе. Следовательно, положительные константы σ соответствуют электроноакцепторным заместителям. Заместители с отрицательными константами σ уменьшают кислотность бензойной кислоты; они имеют электронодонорные свойства, например:

Z	H	*м*-OCH_3	*м*-F	*м*-NO_2	*п*-NO_2	*п*-CH_3	*п*-OCH_3
pK_a (Z C_6H_4COOH)...	4,20	4,09	3,86	3,49	3,42	4,37	4,48
σ_Z	0	0,12	0,34	0,71	0,78	−0,17	−0,27

Более широкая сводка экспериментальных значений σ_Z дана в табл. 3.12.

Теперь рассмотрим влияние этих же заместителей на диссоциацию замещенных фенилуксусных и 3-фенилпропионовых кислот:

$$\underset{\text{замещенные фенилуксусные кислоты}}{ZC_6H_4CH_2COOH} + H_2O \underset{25^\circ C}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} ZC_6H_4CH_2COO^{\ominus} + H_3O^{\oplus};$$

$$\underset{\text{замещенные 3-фенилпропионовые кислоты}}{ZC_6H_4CH_2CH_2COOH} + H_2O \underset{25^\circ C}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} ZC_6H_4CH_2CH_2COO^{\ominus} + H_3O^{-}.$$

В этих кислотах бензольное кольцо с заместителем Z удалено от карбоксильной группы на одну или две метиленовые группы $-CH_2-$.

Таблица 3.12

Константы заместителей (σ Гаммета), определенные из уравнения (3.28)

Заместитель	σ мета-	σ пара-	Заместитель	σ мета-	σ пара-
$-CH_3$	−0,06	−0,17	$-OH$	0,13	−0,38
$-C_2H_5$	−0,07	−0,15	OCH_3	0,11	−0,28
$-CH(CH_3)_2$	−0,07	−0,15	$-OC_2H_5$	0,10	−0,24
$-C(CH_3)_3$	−0,10	−0,20	$-OC_6H_5$	0,25	−0,32
$-CH_2C_6H_5$	−0,18	−0,11	$-OCF_3$	0,40	0,35
$-C{\equiv}CH$	0,20	0,23	$-O-C(=O)CH_3$	0,39	0,31
$-C_6H_5$	0,06	~ 0			
$-CH_2Si(CH_3)_3$	−0,16	−0,21			
$-CH_2OCH_3$	0,02	0,03	$-F$	0,34	0,06
$-CH_2OCH_6H_5$	0,03	0,07	$-Cl$	0,37	0,22
$-C(=O)H$	0,36	0,44	$-Br$	0,39	0,23
			$-I$	0,35	0,28
			$-Si(CH_3)_3$	−0,04	−0,07
$-C(=O)OH$	0,35	0,44	$-SH$	0,25	0,15
			$-SCH_3$	0,15	0
			$-CF_3$	0,40	0,50
$-C{\equiv}H$	0,56	0,66			
$-CF_3$	0,43	0,54	$-S(=O)CH_3$	0,52	0,49
$-CF(CF_3)_2$	0,37	0,53			
$-NH_2$	−0,16	−0,66			
$-N(CH_3)_2$	−0,15	−0,63	$-S(=O)_2CH_3$	0,60	0,72
$-N(CF_3)_2$	0,40	0,53			
$-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$	0,88	0,82	$-\overset{\oplus}{S}(CH_3)_2$	1,00	0,90
$-N_3$ (азиды)	0,37	0,08	$-SF_5$	0,61	0,68
$-N{=}N-C_6H_5$	0,30	0,35	$-IO_2$	0,70	0,76
$-\overset{+}{N}{\equiv}N$	1,76	1,96			
$-NO_2$	0,71	0,78			
$-H-C(=O)CH_3$	0,21	~ 0			
$-H-C(=O)CF_3$	0,35	0,14			

Если построить график зависимости pK_a ($ZC_6H_4CH_2COOH$) и pK_a ($ZC_6H_4CH_2CH_2COOH$) от pK_a (ZC_6H_4COOH) (что эквивалентно зависимости от σ), то получатся линейные корреляции (рис. 3.13), т.е. для всех трех серий кислот можно написать

уравнение

$$\lg K_a[ZC_6H_4(CH_2)_nCOOH] = \sigma_Z + \text{const} \quad (n = 0,\ 1 \text{ или } 2).$$

Если принять, что $\sigma_{Z=H} = 0$, то

$$\text{const} = \lg K_a[C_6H_5(CH_2)_nCOOH],$$

т. е. для всех кислот

$$\lg \frac{K_a(\text{замещенной кислоты})}{K_a(\text{незамещенной кислоты})} = \sigma_Z \rho \tag{3.29}$$

или pK_a (незамещенной кислоты) – pK_a (замещенной кислоты) $= \sigma_Z \rho$, где ρ — наклон графиков на рис. 3.13 (0,49 для $ArCH_2COOH$ и 0,21 для $ArCH_2CH_2COOH$).

Уравнение (3.29) хорошо применимо к диссоциации коричных кислот, арилфосфоновых кислот и многих других реакций производных бензола, не обязательно связанных с переносом протона.

коричные кислоты · арилфосфоновые кислоты

Следовательно, уравнение (3.29) можно обобщить на любое равновесие:

$$\lg(K_Z/K_0) = \sigma_Z \rho, \tag{3.30}$$

где K_0 — константа равновесия для незамещенного производного бензола, K_Z — константа равновесия для *мета*- и *пара*-замещенных производных бензола в этой же реакции.

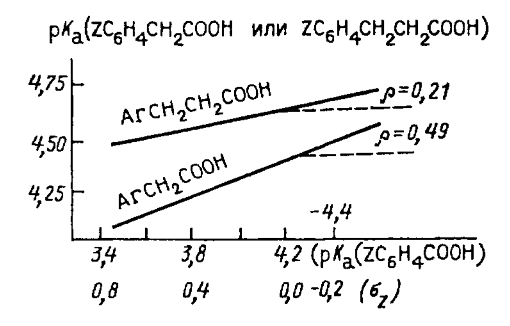


Рис. 3.13. Графики зависимости pK_a замещенных фенилуксусных и фенилпропионовых кислот от pK_a бензойных кислот с теми же заместителями

Уравнение (3.30) называется *уравнением Гаммета*. В него входят два параметра. Один из них — константа заместителя σ_Z — является мерой влияния Z на рK_a бензойной кислоты. Другой параметр — константа реакции ρ — есть мера относительной чувствительности данной реакции к введению заместителя в бензольное кольцо (относительно эффекта тех же заместителей на диссоциацию бензойной кислоты в воде при 25°С, когда по определению $\rho = 1$).

3.4.2. КОНСТАНТЫ σ И ρ

Ионизация бензойных кислот облегчается электроноакцепторными и затрудняется электронодонорными заместителями. Поскольку сильные кислоты имеют низкие рK_a, это значит, что для акцепторных заместителей σ положительны, а для донорных заместителей отрицательны. Таким образом, знак σ противоположен знаку индуктивного и мезомерного эффектов заместителей (разд. 2.2.1): для заместителей ($-I$)- или ($-M$)-типа или для заместителей, обладающих противоположно направленными индуктивным и мезомерным эффектами, в случае $(-I) > (+M)$ или $(-M) > (+I)$ $\sigma > 0$, а для заместителей ($+I$)- или ($+M$)-типа $\sigma < 0$. Абсолютная величина σ является мерой силы заместителя как донора или акцептора электронной пары. Для *мета*- и *пара*-Z величина σ зависит от относительных вкладов мезомерного и индуктивного эффектов, а также от вклада эффекта поля (прямого электростатического взаимодействия диполярной группы Z с диполярным реакционным центром через пространство; разд. 2.2.1). Для заместителей в *орто*-положении к реакционному центру большую роль играют пространственные эффекты, которые зависят не только от объема заместителя, но и от объема реакционного центра и поэтому не постоянны при переходе от одной реакции к другой. В связи с этим *орто*-заместители в корреляции Гаммета, как правило, не включают.

Если знаки ρ и σ одинаковы, то $\lg(K_Z/K_0) > 0$ и $K_Z > K_0$. Таким образом, положительный знак константы ρ показывает, что реакции способствуют электроноакцепторные заместители. Абсолютная величина ρ является мерой чувствительности данной реакции к влиянию заместителей. Для арилуксусных кислот $\rho = 0{,}49$, т. е. эта реакция менее чувствительна к введению заместителей, чем диссоциация бензойных кислот ($\rho = 1$ по определению); в случае 3-арилпропионовых кислот $\rho = 0{,}21$, т. е. чувствительность еще меньше. Эти данные вполне понятны, так как в арилуксусных кислотах заместитель Z удален на одну, а в 3-арилпропионовых кислотах — на две метиленовые группы дальше от реакционного

центра, чем в бензойных кислотах. При бесконечном удалении от реакционного центра влияние заместителя вообще перестает сказываться и ρ будет равна нулю.

Отметим, что константа ρ для диссоциации бензойных кислот увеличивается при переходе от водных растворов к этанолу, а затем к ДМФА; в диполярных апротонных растворителях она примерно одинакова:

растворитель	H_2O	C_2H_5OH	ДМФА	CH_3CN	ДМСО
ρ (ArCOOH)	1,0	1,85	2,36	2,41	2,48

В газовой фазе наблюдаются еще более высокие значения ρ. Это связано с уменьшением способности среды сольватировать протон.

Отрицательные значения ρ соответствуют случаям, когда реакции способствуют электронодонорные заместители. Например, в реакциях катионов арендиазония с аренсульфинатами при введении заместителей в катион наблюдаются положительные значения ρ, а при введении заместителей в анион константа ρ отрицательна.

$$Z\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N + C_6H_5SO_2^{\ominus} \xrightleftharpoons[25^\circ C]{\text{метанол}} Z\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}NSO_2C_6H_5\,, \quad \rho = +3{,}76\,;$$

$$Cl\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N + Z\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2^{\ominus} \rightleftharpoons п\text{-}ClC_6H_4N{=}NSO_2\text{-}C_6H_4\text{-}Z\,, \quad \rho = -2{,}07\,.$$

Это легко объяснить на том основании, что акцепторные заместители увеличивают силу кислоты Льюиса ArN_2^+, но уменьшают силу основания Льюиса $ArSO_2^-$.

3.4.3. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПАРАМЕТРЫЗАМЕСТИТЕЛЕЙ КОНСТАНТЫ σ^-

Если построить гамметовский график для pK_a замещенных фенолов, используя значение σ_Z из табл. 3.12, то оказывается, что некоторые точки сильно отклоняются от прямой (рис. 3.14). Отклонения структурно закономерны: все *мета*-заместители лежат на прямой, *пара*-заместители ($+M$)-типа также лежат на прямой, а отклоняются лишь *пара*-заместители ($-M$)-типа: NO_2, CHO, CN и т. п. Эти отклонения можно связать с тем, что в фенолят-анионе отрицательно заряженный атом кислорода непосредственно связан с бензольным кольцом, в то время как в анионе бензойной кислоты отрицательный заряд отделен от бензольного кольца карбонильным

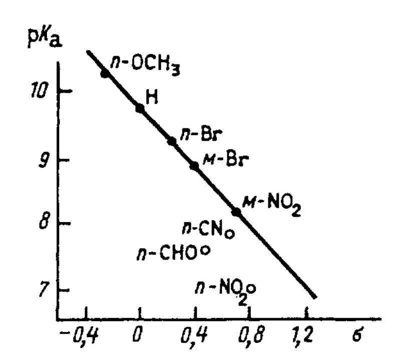


Рис. 3.14. Простой гамметовский график для диссоциации замещенных фенолов в воде при 25°С

углеродом. Поэтому ($-M$)-заместители способны к прямому взаимодействию с атомом кислорода, например:

(сильный мезомерный эффект)

Такая делокализация заряда способствует стабилизации фенолят-иона в гораздо большей степени, чем в случае арилкарбоксилатного иона:

Таким образом, константы заместителей σ, полученные при изучении ионизации бензойных кислот, применимы не ко всем реакциям, а только к тем, в которых характер связи реакционного центра с заместителем принципиально такой же, как в бензойных кислотах.

Для реакций, в которых π-электронная плотность реакционного центра сопряжена с заместителем, обладающим электроноакцепторными свойствами, применяют другую шкалу констант заместителей, которая имеет символ σ^- («сигма с минусом»). Численные значения констант σ^- выбраны так, чтобы pK_a *пара*-замещенных фенолов для $Z = NO_2$, CHO, CN и т. п. попали на прямую (рис. 3.14). Значения σ^- приведены в табл. 3.13; они могут быть использованы в других аналогичных случаях; например, pK_a ионов анилиния лучше коррелируют с σ^-, чем σ ($\rho = 2{,}77$). Это связано с сопряжением освобождающейся от протона электронной пары атома азота в продукте реакции — свободном анилине:

нет сопряжения — сильное сопряжение

Таблица 3.13

Сравнение констант σ и σ^- для *пара*-заместителей

пара-Заместитель	σ	σ^-	$\Delta\sigma = \sigma^- - \sigma$
$-NO_2$	0,78	1,27	0,49
$-CN$	0,70	0,88	0,18
$-C(=O)CH_3$	0,48	0,84	0,36
$-C(=O)OC_2H_5$	0,45	0,74	0,29
$-C(=O)H$	0,44	1,04	0,60
$-C(=O)OH$	0,44	0,78	0,34
$-C{\equiv}CH$	0,23	0,52	0,29
$-C_6H_5$	~0	0,08	0,08

Если в реакции по соседству с бензольным кольцом возникает карбокатионный центр, например

$$ZC_6H_4{-}C(C_6H_5)(OH){-}C_6H_5 + H_2SO_4 \overset{K_{R^+}}{\rightleftharpoons} ZC_6H_4{-}\overset{\oplus}{C}(C_6H_5){-}C_6H_5 + H_2O + HSO_4^{\ominus}.$$

то в случае, когда Z является π-донорным заместителем (например, Z-*пара*-OCH_3), константы равновесия K_{R^+} больше ожидаемых на основании значений констант σ Гаммета. В этом случае используется шкала констант σ^+ («сигма с плюсом»); подробно она будет рассмотрена в главе 13 при описании ароматического электрофильного замещения.

Уравнение Гаммета применимо не только к равновесным процессам, но и для корреляции скоростей необратимых реакций. Тогда оно записывается в следующей форме:

$$\lg(k_Z/k_0) = \sigma_Z \rho, \qquad (3.31)$$

где k_Z — константа скорости реакции соединения с заместителем Z; k_0 — константа скорости реакции незамещенного соединения.

3.4.4. УРАВНЕНИЕ ТАФТА

В 1950-х годах было предложено уравнение, аналогичное уравнению Гаммета, но применимое для чисто алифатических соединений, которые не являются производными бензола. Используя выводы Ингольда, сделанные еще в 1930 году, Тафт сравнил переходные состояния для кислотного и основного гидролиза сложных эфиров алифатических карбоновых кислот (см. разд. 18.8.2, гл. 18):

$$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \vdots \\ \text{R—C—OR'} \\ \vdots \\ \text{OH}_2 \end{array}\right]^+ \qquad \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{R—C—OR'} \\ \vdots \\ \text{OH} \end{array}\right]^-$$

для кислотного гидролиза **для гидролиза под действием OH^-**

Было постулировано, что, во-первых, в этих двух реакциях пространственные взаимодействия одинаковы, поскольку переходные состояния отличаются лишь тем, что в первом из них на два протона больше, чем во втором (это не совсем верно, так как сольватация этих переходных состояний может быть очень разной). Второе предположение состояло в том, что в чисто алифатических соединениях заместители не проявляют мезомерные ($\pm M$)-эффекты. Если принять эти два допущения, то можно сделать вывод, что различие во влиянии заместителей на скорость гидролиза сложных эфиров при кислотном и основном катализе обусловлено только полярным (т. е. индуктивным) эффектом, который должен оказывать противоположное влияние на противоположно заряженные переходные состояния. Таким образом, для реакции гидролиза $ZCH_2COOC_2H_5$

$$\lg(k_{CH_2Z}/k_{CH_3})_B - \lg(k_{CH_2Z}/k_{CH_3})_A = \sigma^*_{CH_2Z}\rho^*,$$

где k_{CH_2Z} — константы скорости гидролиза ZCH_2COOEt; k_{CH_3} — константы скорости гидролиза этилацетата ($CH_2Z{=}CH_3$; B и A соответствуют основному и кислотному катализу; σ^* («сигма со звездочкой») — константа заместителя Тафта, дающая представление о полярном эффекте CH_2Z относительно стандарта, когда ZCH_2 равно CH_3. Чтобы величины σ^* получились сравнимыми с константами σ Гаммета, Тафт выбрал значение константы реакции $\rho^* = 2{,}48$.

В настоящее время вместо констант σ^* используются константы σ_I («сигма индуктивная»), связанные с σ^* простым соотношением

$$\sigma_I(Z) = 0{,}45\sigma^*(CH_2Z).$$

Константы σ_I наилучшим образом отражают чистый индуктивный эффект (в отличие от констант Гаммета, особенно для *пара*-за-

местителей, которые являются суммой полярного и мезомерного эффектов). Их определяют тремя способами.

1. Из констант диссоциации 4-замещенных бицикло-[2.2.2]-октанкарбоновых кислот в 50%-м водном этаноле при 25°С:

$$pK_a(Z=H) - pK_a(Z) = 1{,}65\sigma_I(Z).$$

2. Из констант диссоциации замещенных уксусных кислот в воде при 25°С:

$$ZCH_2COOH;\quad pK_a(CH_3COOH) - pK_a(ZCH_2COOH) = 3{,}816\sigma_I.$$

3. Из химических сдвигов фтора (δ^F) в спектрах ЯМР-^{19}F *мета*-замещенных фторбензолов:

$$\delta_Z^F - \delta_{Z=H}^F = 7{,}10\sigma_I - 0{,}60.$$

Сводка констант σ_I дана в табл. 3.14.

Таблица 3.14

Индуктивные константы заместителей

Заместитель	σ_I	Заместитель	σ_I
$-CH_3$	−0,04	$-SCH_3$	0,23
$-C_6H_5$	0,10	$-S(=O)CH_3$	0,50
$-C(=O)CH_3$	0,28		
$-C(=O)OC_2H_5$	0,30	$-SO_2CH_3$	0,59
$-C\equiv N$	0,66	$-F$	0,50
$-CF_3$	0,45	$-Cl$	0,46
$-NH_2$	0,12	$-Br$	0,44
$-N(CH_3)_2$	0,06	$-I$	0,39
$-NHC(=O)CH_3$	0,26	$-\overset{\oplus}{Cl}-C_6H_5$	1,72
$-NO_2$	0,65	$-\overset{\oplus}{Br}-C_6H_5$	1,63
$-OCH_3$	0,27	$-\overset{\oplus}{I}-C_6H_5$	1,35
$-OC_6H_5$	0,38		

Из данных таблицы видно что все группы, кроме алкильных, являются акцепторными, т. е. проявляют $(-I)$-эффект и, соответственно, имеют положительный знак σ_I.

3.4.5. СООТНОШЕНИЕ ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ И СТРУКТУРА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Уравнение Гаммета, устанавливая линейную связь между константами равновесий и (или) скоростей химических реакций, тем самым устанавливает линейную связь между свободными энергиями этих процессов (ΔG° или $\Delta G^{\neq}$). Таким образом, это уравнение отражает *принцип линейности свободных энергий* (*принцип ЛСЭ*). Этот принцип установлен исключительно на основе экспериментальных данных и не имеет априорного теоретического обоснования.

Если, например, сравниваются два равновесных процесса, то, поскольку $\Delta G^\circ = -RT\ln K$, уравнение Гаммета можно записать следующим образом:

$$\Delta G^\circ = \rho \Delta G^{\circ\prime} + \text{const}.$$

Это выражение можно переписать в дифференциальной форме:

$$\delta \Delta G^\circ_\mathrm{Z} = \rho \delta \Delta G^{\circ\prime}_\mathrm{Z}$$

и интерпретировать следующим образом.

Стандартная свободная энергия диссоциации самой бензойной кислоты $\Delta G^{\circ\prime}$ изменяется при введении заместителя Z в ароматическое ядро на величину $\delta \Delta G^{\circ\prime}_\mathrm{Z}$. Этот же заместитель Z вызывает изменение стандартной свободной энергии ΔG° диссоциации другого ароматического соединения, например фенилуксусной кислоты, на величину $\delta \Delta G^\circ_\mathrm{Z}$. Уравнение Гаммета говорит нам, что изменения стандартных свободных энергий в различных реакциях, вызванные одним и тем же заместителем Z, пропорциональны между собой:

$$\delta \Delta G^\circ_\mathrm{Z} \sim \delta \Delta G^{\circ\prime}_\mathrm{Z},$$

и коэффициент пропорциональности ρ является сравнительной мерой чувствительности к введению заместителя *второй реакции* относительно чувствительности к такому же структурному изменению *первой реакции.*

Как уже отмечалось выше, исторически раньше уравнения Гаммета появилось уравнение Бренстеда, которое тоже является одной из форм выражения принципа ЛСЭ (разд. 3.3.7). В уравнении Бренстеда (3.23) и (3.24) $\lg k$ пропорционален свободной энергии

активации каталитической реакции, а $\lg K$ — свободной энергии ионизации катализатора. Легко показать, что между уравнениями Бренстеда и Гаммета имеется тесная связь. Если круг катализаторов ограничить *мета-* и *пара*-замещенными бензойными кислотами, то, поскольку константы Гаммета определяются из значений pK_a бензойных кислот, должна наблюдаться следующая корреляция:

$$\lg(k_Z/k_0) = \sigma\rho = \rho[pK_a(C_6H_5COOH) - pK_a(ZC_6H_4COOH)].$$

Следовательно,

$$\lg k_Z = -\rho pK_a(ZC_6H_4COOH) + [\lg k_0 + \rho pK_a(C_6H_5COOH)],$$

где k_Z и k_0 — скорости реакции при катализе замещенной и незамещенной бензойной кислотой соответственно.

Сумма в квадратных скобках для данной реакции постоянна (не зависит от Z). Это значит, что полученное уравнение имеет точную форму уравнения Бренстеда, если $\rho = \alpha$. Но коэффициент Бренстеда, как уже упоминалось в разделе 3.3.7.6, может быть связан со строением переходного состояния (чем ближе α к 0, тем переходное состояние больше напоминает исходные реагенты, а чем ближе α к 1, тем переходное состояние ближе к продуктам реакции). Отсюда следует, что величина константы ρ для кинетических корреляций тоже должна быть связана с положением переходного состояния на координате реакции. На самом деле ситуация сложнее.

При корреляции скоростей реакций по уравнению Гаммета константа ρ связана со структурой переходного состояния (точнее, с разностью свободных энергий между основным и переходным состояниями), отражая степень изменения (образования или исчезновения) электрического заряда на реакционном центре в переходном состоянии и степень отклика заместителя на это изменение. Тот факт, что соотношение ЛСЭ линейно, означает, что ρ — постоянная величина, характеристическая для данной реакции, и, следовательно, переходное состояние имеет одинаковую структуру, не зависящую от заместителя Z.

Это заключение диаметрально противоположно хорошо известному принципу физической органической химии, который называется *постулатом Хэммонда.* В своей простейшей формулировке постулат утверждает, что **переходное состояние эндотермической стадии реакции похоже на продукты, а переходное состояние экзотермической стадии реакции похоже на реагенты.** Слово «похоже» означает сходство структуры и близость по энергии; следовательно, экзотермическая реакция имеет низкую энтальпию активации, а эндотермическая реакция — высокую энтальпию

Рис. 3.15. Схематическое отображение постулата Хэммонда для трех реакций с разной экзотермичностью. ПС — переходное состояние; координата $x = 0$ соответствует реагентам, а $x = 1$ — продуктам

активации и чем более реакция экзотермична (или чем менее эндотермична), тем энтальпия активации ниже (рис. 3.15).

Возьмем в качестве примера кислотную ионизацию замещенных толуолов под действием оснований B^- в сильно основных средах (например, $NaNH_2/NH_3$ жидк., $(C_2H_5)_4NOH$/ДСМО и т. п.):

$$ZC_6H_4CH_2{-}H + B^{\ominus} \rightleftharpoons \left[ZC_6H_4\overset{\delta-}{C}H_2\cdots H\cdots \overset{\delta-}{B}\right]^{\neq} \longrightarrow ZC_6H_4\overset{\ominus}{C}H_2 + BH$$

реагенты — переходное состояние — продукты

Отрыв протона происходит достаточно медленно, и поэтому скорость этой реакции легко поддается измерению обычными кинетическими методами. Если в реакции переходное состояние «позднее» (как ПС*3* на рис. 3.15), то оно будет подобно продукту реакции бензильному аниону $ZC_6H_4CH_2^{\ominus}$, заместитель Z будет активно участвовать в делокализации заряда и реакция будет чрезвычайно чувствительна к электрическим эффектам Z, что приведет к высокому абсолютному значению $|\rho|$. Если переходное состояние «раннее» (как ПС*1* на рис. 3.15), то в нем отрицательный заряд будет небольшим, реакция будет менее чувствительна к электрическим свойствам заместителя Z и величина $|\rho|$ будет меньше.

Такую картину иногда называют принципом селективности. Очень реакционноспособный реагент относительно мало селективен в реакции с данным субстратом ($|\rho|$ мало), а реагент с низкой реакционной способностью в этой же реакции очень селективен ($|\rho|$ велико). Таким образом, можно прийти к заключению, что в быстрых реакциях переходное состояние более похоже на реагенты, чем на продукты, а в медленных реакциях наоборот.

Здесь возникает дилемма. Уравнение Гаммета используется для исследования типа переходного состояния (по величине $|\rho|$) в

семействе сходных соединений путем варьирования заместителей и, следовательно, путем изменения реакционной способности. Но постулат Хэммонда устанавливает, что при измерении скорости неминуемо должна измениться и структура переходного состояния. Проблема в настоящее время остается нерешенной. В основу уравнения Гаммета и постулата Хэммонда заложен противоречивый смысл. Имеющийся огромный экспериментальный материал позволяет утверждать, что гамметовские графики *действительно* линейны, нередко в интервале изменения скоростей в 10^5–10^6 раз. Правда, иногда наблюдаются отклонения от линейности, но они обычно объясняются не изменением структуры переходного состояния, а резкой сменой механизма реакции для определенных заместителей. В некоторых случаях не соблюдается и принцип селективности. Так, в реакциях электрофильного ароматического замещения (гл. 13) Br_2 в трифторуксусной кислоте в 10^6 раз более реакционноспособен, чем Br_2 в уксусной кислоте, но в обоих случаях селективность практически одинакова; иногда более реакционноспособные системы имеют более высокие значения ρ, чем менее реакционноспособные.

С другой стороны, во многих реакционных сериях влияние заместителей трудно объяснить без привлечения представлений об изменчивости переходного состояния (например, в реакциях отщепления типа $E2$; см. разд. 10.2, гл. 10). В целом трудно понять, почему переходное состояние, которое изменяется при относительно небольшом изменении реагентов (что видно из изменения величины ρ), может не измениться при подобных же небольших изменениях субстрата (введение заместителя Z).

Возможно, что константы ρ и σ не есть независимые параметры, как предполагается, а связаны между собой, причем параметр, связывающий ρ и σ, в их произведении сокращается. Например, если электронодонорный заместитель Z изменяет переходное состояние путем увеличения отрицательного заряда на реакционном центре, то этому заместителю будет труднее отдавать электроны при увеличенном отрицательном заряде, т. е. его донорная способность может понизиться. В таком случае структуру переходного состояния можно охарактеризовать величиной x_ρ, где ρ отражает главные черты переменного переходного состояния, а x — его модификацию заместителем. С другой стороны, возможно, что мерой отклика заместителя на изменение переменного переходного состояния является величина σ/x. В произведении x сокращается, и в уравнение Гаммета входит лишь $\sigma\rho$.

3.5. КАРБАНИОНЫ И СН-КИСЛОТЫ

Карбанионы наряду с карбокатионами, свободными радикалами, карбенами и некоторыми другими частицами являются важными интермедиатами (промежуточно возникающими частицами) в органических реакциях. Карбанионы можно определить как отрицательно заряженные частицы, в которых заряд или, по крайней мере, часть заряда находится на атоме углерода. Генерирование карбанионов можно осуществить разными способами, которые будут описаны в последующих главах этой книги, однако наиболее часто используется метод депротонирования СН-кислот, которое легко осуществить, если образующийся карбанион мезомерно или индуктивно стабилизирован электроотрицательным заместителем Z, связанным с отрицательно заряженным атомом углерода:

$$Z{\gt}C{-}H + B:^{\ominus} \rightleftharpoons Z{\gt}C:^{\ominus} + BH.$$

Большинство карбанионов являются очень сильными основаниями, и поэтому их нельзя получить в высокой концентрации из соответствующих СН-кислот в водных или спиртовых растворах щелочей. Поэтому *СН-кислотность* большинства органических соединений (pK_a) можно измерить только в сильно основных средах, например в ДМСО по функции кислотности H_- (раздел 3.3.4). Данные по кислотности СН-кислот в ДМСО приведены в табл. 3.15, в которую для сравнения включены также некоторые OH^-, NH^- и другие типы кислот, а также величины сродства к протону карбанионов в газовой фазе (см. разд. 3.3.5). Для карбанионов, pK_a которых больше, чем pK_a (ДМСО) = 35,1, истинные значения pK_a могут сильно отличаться от приведенных в таблице ориентировочных значений. Для таких карбанионов величины pK_a оцениваются по кинетической СН-кислотности, т. е. по скоростям отрыва протона от СН-кислот, которые связаны с величинами pK_a соотношением Бренстеда.

3.5.1. КИНЕТИЧЕСКАЯ КИСЛОТНОСТЬ

Важной особенностью большинства СН-кислот является относительно низкая скорость отрыва от них протона. В отличие от этого перенос протона между электроотрицательными элементами (O, N) происходит быстро. Так, скорость переноса протона между H_3O^+ и OH^- равна $1{,}4 \cdot 10^{11}$ л/моль·с, что является одной из самых высоких констант скорости бимолекулярных реакций в воде. Протонизация O- и N-оснований под действием H_3O^+ или отщепление протона от других OH- и NH-кислот под действием OH^- происходит на

Таблица 3.15

Кислотность СН-связей в ДМСО и газовой фазе (подчеркнуты наиболее кислые протоны)

Кислота		pK_a, в ДМСО	Π (газ)[a], ккал/моль
Дицианфенилметан	$C_6H_5C\underline{H}(CN_2)$	4,2	—
Бензойная кислота (–OH)	$C_6H_5COO\underline{H}$	11,4	339
Дицианметан (малонитрил)	$C\underline{H}_2(CN)_2$	11,1	336
1,1-Дицианэтан	$CH_3C\underline{H}(CN)_2$	12,4	—
Цианистый водород	HCN	12,9	353
Хлористый водород	HCl	13,0	333
Ацетилацетон	$(CH_3CO)_2C\underline{H}_2$	13,3	344
трет-Нонафторбутанол(–OH)	$(CF_3)_3CO\underline{H}$	13,8	—
Сероводород (–SH)	H_2S	14,7	352
1,3-Дитиантетроксид	$O_2S(CH_2-SO_2)(CH_2-CH_2)CH_2$	15,5	—
Диметилмалонат	$(C\underline{H}_2(COOCH_3)_2$	15,7	348
Нитроэтан	$CH_3C\underline{H}_2NO_2$	16,7	357
Нитрометан	CH_3NO_2	17,2	358
Циклопентадиен	$C\underline{H}_2$	18,0	356
Фенол (–OH)	$CH_6H_5O\underline{H}$	18,2	351
Фтористый водород	HF	19,3	371
Ацетанилид (–NH)	$C_6H_5N\underline{H}COCH_3$	19,3	—
Инден	CH_2	20,1	—
пара-Нитротолуол	$NO_2-C_6H_4-C\underline{H}_3$	20,5	353
Тиомочевина (–NH)	NH_2CSNH_2	21,1	—
Фенилацетонитрил	$C_6H_5C\underline{H}_2CN$	21,9	352
Флуорен	$C\underline{H}_2$	22,6	353
трис-(Фенилтио)метан	$(C_6H_5S)_3C\underline{H}$	22,5	—
Трифторэтанол (–OH)	$CF_3CH_2O\underline{H}$	24,0	261
Этилфенилкетон	$C_6H_5COC\underline{H}CH_3$	24,4	—
Ацетофенон	$C_6H_5COC\underline{H}_3$	24,7	363

[a] См. также табл. 3.5.

Кислота		pK_a, в ДМСО	*П* (газ)[a], ккал/моль
Ацетамид (−NH)	CH_3CONH_2	25,5	—
Циклогексанон	=O, $\underline{C}H_2$	26,4	—
Ацетон	CH_3COCH_3	26,5	369
Мочевина (−NH)	NH_2CONH_2	26,9	—
Фенилацетилен	$C_6H_5C{\equiv}CH$	28,7	—
Метилфенилсульфон	$C_6H_5SO_2CH_3$	29,0	—
Метанол (−OH)	$CH_3O\underline{H}$	29,0	379
Этанол (−OH)	$CH_3CH_2O\underline{H}$	29,7	376
Бис-(дифенилфосфино)метан	$[(C_6H_5)_2P]_2C\underline{H}_2$	29,9	—
Этилацетат	$C\underline{H}_3COOC_2H_5$	~ 30–31	371
Трифенилметан	$(C_6H_5)_3C\underline{H}$	30,6	—
Бис-(фенилтио)метан	$(C_6H_5S)_2C\underline{H}_2$	30,8	—
Этилфенилсульфон	$C_6H_5SO_2C\underline{H}CH_3$	31,0	—
1,3-Дитиан	S, $C\underline{H}_2$, S	31,1	—
Диметилсульфон	$CH_3SO_2CH_3$	31,1	366
Ацетонитрил	CH_3CN	31,3	373
Вода (−OH)	H_2O	31,4	391
Дифенилметан	$(C_6H_5)_2C\underline{H}_2$	32,1	364
трет-Бутанол (−OH)	$(CH_3)_3CO\underline{H}$	32,2	373
Диметилсульфоксид	CH_3SOCH_3	35,1	375
Водород	H_2	~ 36	401
Аммиак (−NH)	NH_3	~ 41	400
Толуол	$C_6H_5C\underline{H}_3$	~ 42	379
Пропен	$CH_2{=}CH{-}CH_3$	~ 43	291
Пирролидин (−NH)	N, H	~ 44	—
Бензол	C_6H_6	~ 45	397
Метилфенилсульфид	$C_6H_5SC\underline{H}_3$	~ 49	—
Метан	CH_4	~ 55	417

порядок величины медленнее, чем реакция H_3O^+ с OH^-. Примеры приведены в табл. 3.16.

Известно, что ионы H_3O^+ и OH^- в водном растворе сильно сольватированы и перенос протона происходит без предварительного удаления сольватной оболочки по особому механизму, в котором протон смещается по цепочке молекул воды, связанных водородными связями (*механизм Гроттгуса*):

Перенос протона происходит при относительно большом расстоянии между H_3O^+ и OH^-. Он должен быть быстрым, так как ионам H_3O^+ и OH^- не надо тратить время на сближение друг с другом. Но реакция $H_3O^+ + OH^-$ в воде – это особый случай. В большинстве других растворителей взаимодействие донора и акцептора протона происходит при их тесном контакте. Тогда важным фактором становится способность донора и акцептора протона образовывать между собой водородную связь (см. разд. 3.3.3). Еще до начала переноса протона донор и акцептор должны образовать комплекс с водородной связью, в котором они ориентированы нужным образом. Чем сильнее водородная связь, тем короче будут расстояния, на которое должен смещаться протон, и тем ниже будет барьер реакции. Этот эффект начинает проявляться уже в реакциях № 7 и 8 из табл. 3.16, в которых образуются водородные связи S...H–S или O–H...P. Такие связи слабее водородных связей между O и N, и поэтому скорости переноса протона меньше, чем для реакций № 1–6. В случае CH-кислот (реакция № 9) и C-оснований (реакция № 10) скорости переноса протона сильно понижены.

Иногда сильное водородное связывание, наоборот, замедляет перенос протона. Это наблюдается, когда отщепляется протон, являющийся частью внутримолекулярной водородной связи, например в анионе салициловой кислоты:

Перенос протона от фенольного гидроксила этого соединения идет в 10^3 раз медленнее, чем от самого фенола, поскольку в переходном состоянии протон связан с двумя атомами кислорода и атомом

Таблица 3.16

Скорости переноса протона в водном растворе при 25°С

№ п/п	Реакция	K (л/моль · с)
1	$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$	$1{,}4 \cdot 10^{11}$
2	$H_3O^+ + CH_3COO^- \rightarrow H_2O + CH_3COOH$	$4{,}5 \cdot 10^{10}$
3	$H_3O^+ + NH_3 \rightarrow H_2O + NH_4^+$	$4{,}3 \cdot 10^{10}$
4	$OH^- + 4NO_2C_6H_4OH \rightarrow H_2O + 4NO_2C_6H_4O^\ominus$	$3{,}6 \cdot 10^{10}$
5	$OH^- + NH_4^+ \rightarrow H_2O + NH_3$	$3{,}4 \cdot 10^{10}$
6	$CH_3CH_2COOH + CH_3COO^- \rightarrow CH_3CH_2COO^\ominus + CH_3COOH$	$2{,}9 \cdot 10^{8}$
7	$HOCH_2CH_2SH + \overset{\ominus}{S}CH_2COO^\ominus \rightarrow HOCH_2CH_2S^\ominus + HSCH_2COO^\ominus$	$1{,}5 \cdot 10^{7}$
8	$CH_2ClPO_3H + C_6H_5P(CH_3)_2 \rightarrow CH_2ClPO_3^{2\ominus} + C_6H_5\overset{\oplus}{P}H(CH_3)_2$	$1{,}2 \cdot 10^{7}$
9	$CH_3NO_2 + OH^- \rightarrow CH_2NO_2^\ominus + H_2O$	$2{,}8 \cdot 10^{1}$
10	$H_3O^\oplus + (CH_3)_2C{=}CHOH \rightarrow H_2O + (CH_3)_2CH{-}\overset{\oplus}{C}HOH$	$5{,}9 \cdot 10^{-1}$

В и поэтому рвущаяся и образующаяся связи не коллинеарны, что было бы оптимальным для переноса протона. Энергия такого переходного состояния будет выше, чем в отсутствие внутримолекулярной водородной связи, и, следовательно, скорость реакции будет меньше.

Перенос протона может замедлиться и вследствие пространственных факторов. Например, 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин (I) реагирует и с H_3O^+ в 100 раз медленнее, чем незамещенный пиридин. Особенно медленно отщепление протона происходит в том случае, когда имеются и пространственные затруднения, и внутримолекулярная водородная связь. Примерами являются 1,8-*бис*-(диметиламино)-нафталин (II) и особенно его 2,7-диметоксипроизводное (III):

$(CH_3)_3C$–[пиридин]–$C(CH_3)_3$ I

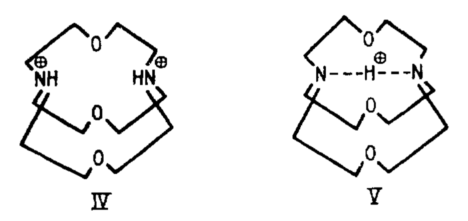
$(CH_3)_2N$, $N(CH_3)_2$ II

$(CH_3)_2N$, $N(CH_3)_2$, H_3CO, OCH_3 III

Объемистые группы $(CH_3)_2N$ выталкивают друг друга из плоскости нафталиновой ароматической системы, и получается конформация, в которой неподеленные пары атомов азота направлены почти навстречу друг другу. В результате возникает электростатическое отталкивание и напряжение в остальной части молекулы. Оттал-

кивание и напряжение в значительной степени снимаются при протонизации молекулы:

Вследствие этого производные 1,8-(диметиламино)нафталина делаются очень сильными основаниями. Например, для соединения III в воде $pK_a = 16,3$ (ср. с pK_a других аминов в табл. 3.3). Удалить протон из сопряженных им кислот чрезвычайно трудно. По этой причине 1,8-бис-(диметиламино)нафталин получил название «протоновая губка». Еще медленнее происходит отщепление протона от дипротонированной изнутри молекулы [1.1.1]-криптанда (IV): первый протон отщепляется ионом OH^- со скоростью $1,4 \cdot 10^{-8}$ л/(моль·с), а второй протон от монокатиона V вообще нельзя удалить без разрушения скелета молекулы.



Если же нет подобных пространственных эффектов или внутримолекулярных водородных связей, то перенос протона между электроотрицательными атомами происходит быстро. Важная особенность CH-кислот состоит в том, что перенос протона от атома углерода, как правило, осуществляется медленно даже в отсутствие пространственных затруднений, так как CH-кислоты исключительно плохие доноры водородной связи (разд. 3.3.3). Это иллюстрируют две последние реакции в табл. 3.16.

Поскольку CH-кислоты медленно отдают протон, их иногда называют «*псевдокислотами*», в отличие от «нормальных» CH-и NH-кислот. Термин «псевдокислота» предложил Ганч (1899 г.), впервые исследовавший действие щелочей на нитрометан (реакция № 9 в табл. 3.16).

Неспособность CH-кислот (и C-оснований) образовывать сильные водородные связи — это лишь одна из причин замедления

переноса протона. Вторая причина связана с тем, что при ионизации большинства CH-кислот происходит значительная перестройка их молекул. Связь C—H принципиально не кислая, и относительно сильные CH-кислоты своими кислотными свойствами во многом обязаны наличию в их молекулах определенных функциональных групп, которые способны тем или иным способом принимать на себя электронную пару, остающуюся на атоме углерода после ухода протона. Такая делокализация изменяет длины связей и углы между связями и требует затраты дополнительной энергии, что понижает скорость отщепления протона.

Третья причина связана с перестройкой (реорганизацией) окружающего растворителя. Любая ионная реакция в полярной среде сопровождается движением молекул растворителя в новые положения, которые диктуются перераспределением заряда. Чем больше движение заряда, тем больше перестройка растворителя и связанные с этим энергетические затраты. Поскольку отрыв протона от CH-кислот сопровождается сильным смещением заряда к функциональной группе, перестройка растворителя будет существенной.

В тех случаях, когда ионизация CH-кислот не сопровождается делокализацией заряда, перенос протона не замедляется и эти соединения ведут себя как «нормальные» кислоты. Призером является фенилацетилен:

$$C_6H_5C{\equiv}C{-}H + B^- \longrightarrow C_6H_5C{\equiv}C^{\ominus} + HB\ .$$

В карбанионе $C_6H_5C{\equiv}C^{\ominus}$ *sp*-гибридная орбиталь, несущая отрицательный заряд, ортогональна π-орбиталям тройной связи и поэтому делокализации заряда на π-системе быть не может. С другой стороны, в анионе дицианметана (малононитрила) делокализация возможна:

$$^{\ominus}\ddot{C}H(C{\equiv}N)_2$$

но это соединение по неясной причине ведет себя как «нормальная» кислота. Приведенные примеры являются исключениями, а правило состоит в том, что CH-кислоты проявляют себя как «псевдокислоты», т. е. отдают протон основаниям с медленной скоростью.

Поскольку перенос протона от CH-кислот к основаниям является медленным процессом, его скорость легко можно измерить обычными несложными кинетическими методами. Для этой цели используют реакцию *изотопного обмена водорода* под действием оснований в протонных растворителях. Обычно в качестве основания берут

соль, содержащую лиатный ион (анион, сопряженный растворителю). Обмен можно проводить или с меченой CH-кислотой в немеченом («легком») растворителе, или с немеченой CH-кислотой в меченом растворителе:

$$R\text{—}D\ (\text{или } T) + NH_2^{\ominus} \underset{NH_3\,(\text{жидк})}{\rightleftharpoons} R^{\ominus} + NH_2D \xrightarrow{NH_3} R\text{—}H + NH_2^{\ominus}.$$

$$R\text{—}H + OD^{\ominus} \rightleftharpoons R^{\ominus} + HOD \xrightarrow{D_2O} RD + OD^{\ominus}.$$

Используя принцип стационарности (разд. 3.3.6.а), для реакции CH-кислоты RD с основанием B^- в растворителе HB, можно записать:

$$RD + B^{\ominus} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^{\ominus}\ldots DB \underset{HB}{\overset{k_2}{\longrightarrow}} R^{\ominus}\ldots HB \rightarrow RH + B^{\ominus},$$

$$\text{скорость} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2[HB]}[RD][B^-].$$

Если $k_2 \gg k_{-1}$, а HB — молекула растворителя, то

$$\text{скорость} \simeq k_1[RD][B^-].$$

Тогда наблюдаемая скорость обмена дейтерия на легкий водород приближенно равна скорости стадии ионизации CH-кислоты: $k_{\text{набл}} \simeq k_1$. Численное значение логарифма константы скорости k_1 называется *кинетической кислотностью* соединения. Соотношение между кинетической и равновесной (термодинамической) кислотностью устанавливается уравнением Бренстеда (разд 3.3.7):

$$\lg k_1 = -\alpha\, pK_a + \text{const}.$$

В этом уравнении $\lg k_1$ — кинетическая кислотность CH-кислоты, а pK_a — равновесная кислотность. Чем больше величина $\lg k_1$, тем CH-кислота сильнее, а сопряженный ей карбанион более стабилен. Чем больше величина pK_a, тем меньше стабильность CH-кислоты, т. е. сопряженный ей карбанион менее стабилен.

3.5.2. КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ

Если $k_{-1} \gg k_2$, то $k_{\text{набл}} \approx Kk_2$, где $K = k_1/k_{-1}$, т. е. скорость обмена водорода определяется не только стадией ионизации CH-кислоты. Тогда наблюдаемая константа скорости не будет правильно отражать кинетическую кислотность и ее логарифм не будет пропорционален величине pK_a кислоты, взятой с обратным знаком.

Отличить реакцию, скорость которой определяется лишь стадией ионизации k_1, от реакции, скорость которой пропорциональна Kk_2, довольно легко. Для этого нужно сравнить скорости образования карбаниона при ионизации немеченой и меченой СН-кислоты в одних и тех же условиях:

$$R{-}H + B^{\ominus} \rightleftharpoons R^- + HB \xrightarrow{k_2} \text{продукт обмена,}$$

$$R{-}D + B^- \rightleftharpoons R^- + DB \longrightarrow \text{продукт обмена.}$$

Переходное состояние стадии имеет вид

$$[R^{\delta-} \ldots H \ldots B^{\delta+}]^{\neq}$$

или

$$[R^{\delta-} \ldots D \ldots B^{\delta+}]^{\neq}.$$

Стартовым состоянием стадии k_1 является комплекс, в котором СН-кислота связана с основанием водородной связью:

$$R{-}H \ldots B^{\ominus}$$

или

$$R{-}D \ldots B^{\ominus}.$$

При переходе от этих комплексов к переходным состояниям происходит более или менее значительное смещение протона (дейтрона) от R к B. Протий по массе в два раза легче дейтерия, поэтому H^+ перемещается легче, чем D^+ (и значительно легче, чем T^+). Измеряя скорости двух написанных выше реакций, находят величину отношения k_H/k_D, которая называется *первичным кинетическим изотопным эффектом* (КИЭ).

Если $k_{набл} \simeq k_1$, то величина k_H/k_D должна значительно превышать единицу. Если опыт показывает, что $k_H/k_D \approx 1$, то это указывает на то, что $k_{набл} \neq k_1$, т. е. измеряемая скорость не отражает кинетическую кислотность соединения. При обычной температуре для многих СН-кислот величина k_H/k_D лежит в пределах 7–8 (k_H/k_T = 17–20), но иногда k_H/k_D = 10–12 (k_H/k_T = 28–30). Например, для толуола в системе циклогексиламин (растворитель) – циклогексиламид (основание) величина $k_H/k_D > 10$. Такая большая величина КИЭ означает, что в переходном состоянии степень разрыва СН-связи очень велика, т. е. лимитирующей стадией действительно является отрыв протона и, следовательно, наблюдаемые скорости обмена можно использовать в качестве меры кинетической кислотности толуола.

3.5.3. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КАРБАНИОНОВ

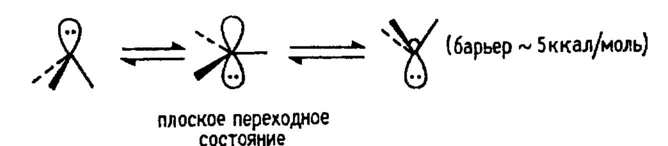
3.5.3.а. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ КАРБАНИОНОВ

Для простых алкильных карбанионов, например CH_3^-, можно предположить пирамидальную sp^3-гибридизованную или плоскую sp^2-гибридизованную конфигурации:



В первом случае орбиталь, несущая отрицательный заряд, является sp^3-гибридной орбиталью, а во втором — чистой p-орбиталью. Электронной паре выгоднее находиться на sp^3-орбитали, чем на p-орбитали, поскольку sp^3-орбиталь имеет на 25% характер s-орбитали, а s-орбиталь ближе к ядру и имеет более низкую энергию, чем p-орбиталь (гл. 1). По этой причине простые алкильные карбанионы имеют пирамидальную конфигурацию. Другая причина предпочтительности пирамидальной конфигурации состоит в том, что в ней репульсивное взаимодействие (отталкивание) между неподеленной парой и тремя электронными парами связей C—H значительно меньше, чем в плоской конфигурации.

Под влиянием тепла пирамидальные алкильные анионы все время находятся в процессе *инверсии* пирамидальной структуры. Рассчитанный барьер инверсии для CH_3^- составляет около 5 ккал/моль:



При понижении температуры скорость инверсии пирамиды уменьшается. Например, в реакции оптически активного 2-октиллития с CO_2 при −70°C образуется смесь карбоновых кислот с суммарным сохранением конфигурации на 20% (т. е. 60% молекул реагируют с сохранением, а 40% — с обращением конфигурации), однако при 0°C продукт полностью рацемизован. Это согласуется со схемой реакции, в которой *ковалентное* (см. гл. 19) литийорганическое соединение диссоциирует до карбанионов, которые вследствие быстрой инверсии переходят в равновесную смесь двух энантиомерных пирамидальных структур. При −70°C атака молекулой CO_2 происходит еще до полного установления равновесия, а при 0°C равновесие успевает установиться перед атакой:

энантиомеры 2-октанкарбоновой (2-метилоктановой) кислоты

Скорость инверсии пирамидальной конфигурации сильно зависит от структуры карбаниона. Если карбанионный центр входит в состав трехчленного цикла, то барьер инверсии значительно повышается. В молекуле циклопропана имеется значительное напряжение, так как углы между связями равны 60° вместо 109,5° в нормальном тетраэдре. В ходе процесса инверсии напряжение еще более увеличивается, поскольку в плоской геометрии карбаниона угол между связями кольца должен возрасти до 120°, а он остается равным 60°. Вследствие этого *цис*-2-метилциклопропиллитий при действии CO_2 дает исключительно (т. е. стереоспецифично) *цис*-2-метилциклопропанкарбоновую кислоту:

Изотопный обмен водорода в 1-циано-2,2-дифенилциклопропане по этой же причине протекает с сохранением конфигурации:

Таким образом, можно сделать вывод, что для алкильных карбанионов характерна пирамидальная конфигурация. В связи с этим

следует отметить, что карбанионы *изоэлектронны* аминам, а, как известно, амины существуют в виде быстро взаимопревращающихся друг в друга пирамидальных форм:

(изоэлектронен карбаниону $R_1R_2R_3\overset{\ominus}{C}:$)

Ситуация резко меняется, когда карбанионный центр не включен в трехчленный цикл и, кроме того, по соседству с карбанионным центром имеется π-акцепторный заместитель: COR, NO_2, CN и т. д. Так, в отличие от приведенного выше 1-циано-2,2-дифенилциклопропана, изотопный обмен нитрила 2-метил-3-фенилпропионовой кислоты происходит с полной рацемизацией:

$$C_6H_5CH_2-{}^*C(CH_3)(H)-C{\equiv}N \xrightarrow{CH_3O^{\ominus}} C_6H_5CH_2-\ddot{C}^{\ominus}(CH_3)-CN \xrightarrow{CH_3OD}$$

оптически активный

$$\rightarrow C_6H_5CH_2-CD(CH_3)-CN.$$

рацемат

В этом случае перекрывание π-орбиталей группы $-C{\equiv}N$ с орбиталью, несущей отрицательный заряд, максимально проявляется именно в плоской sp^2-гибридизованной форме карбаниона и поэтому плоская ахиральная форма более выгодна:

$C_6H_5CH_2$, CH_3 — C — C — N

плоская ахиральная форма

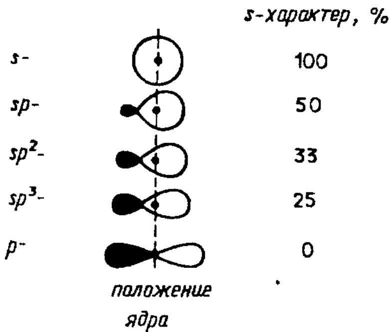
донор акцептор

Карбанионы, стабилизированные сопряжением с другими электроноакцепторными группами, реагируют аналогично с потерей хиральности.

3.5.3.6. ВЛИЯНИЕ *s*-ХАРАКТЕРА

Пирамидальная конфигурация алкильных карбанионов обусловлена тем, что неподеленная пара электронов имеет более низкую энергию, если она находится на орбитали с большим *s*-характером.

Это связано с тем, что p-орбиталь вблизи ядра отсутствует (ядро находится в узловой плоскости) и поэтому занимающие ее электроны гораздо хуже притягиваются к ядру, чем электроны, находящиеся на сферически симметричной s-орбитали. Увеличение s-характера приводит к изменению формы орбитали, приближая ее к чистой s-орбитали:



В полном соответствии с такими представлениями находится тот факт, что стабильность карбанионов возрастает при увеличении s-характера орбитали, несущей отрицательный заряд:

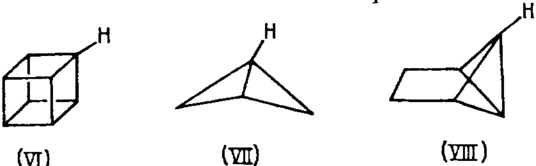
H_3C^{-} (sp^3) < $>C{=}C^{-}<$ (sp^2) ≈ $C_6H_5^{-}$ < $RC{\equiv}C^{-}$ (sp)

Это отражается на величине рK_a соответствующих СН-кислот (табл. 3.15).

Процент s-характера СН-связи связан также с угловым напряжением: когда угол между связями у тетраэдрического атома углерода уменьшен благодаря включению этого атома в малый цикл, s-характер экзоциклической связи С—Н возрастает. Это означает, что возрастает и s-характер несвязывающей орбитали в соответствующем карбанионе, так как *карбанион и алкан имеют одинаковые конфигурации*. Следовательно, можно ожидать, что в ряду циклогексан–циклопентан–циклобутан–циклопропан кислотность должна увеличиваться. Экспериментальное изучение кинетической кислотности (при $k_H/k_D = 6{,}5$) в системе циклогексиламин–циклогексиламид цезия показано, что это действительно так:

СН-кислота	$k_{отн}$
Бензол	0,00 (стандарт)
Циклопропан	−3,13
Метан	−4,62
Циклобутан	−6,51
Циклопентан	−7,20
Циклогексан	−7,96

Экстремальные случаи проявления углового напряжения проявляются в случае кубана (VI), бициклобутана (VII), трицикло-[3.1.0.0.^{2,6}]гексана (VIII) и подобных им соединений. Скорость обмена водорода в кубане (s-характер CH-связи составляет 30–32%) выше скорости обмена водорода в бензоле. В соединениях VII и VIII s-характер связи составляет 40–41% и скорость обмена еще выше:



3.5.3.в. ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ

Совершенно очевидно, что ($-I$)-заместители должны стабилизировать карбанионы. Например, йодистый триметиламмоний металлируется фениллитием, откуда следует, что ион $(CH_3)_4N^{\oplus}$ является более сильной CH-кислотой, чем бензол:

$$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}-CH_3 + C_6H_5Li \rightarrow (CH_3)_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{C}H_2 + C_6H_6.$$

($+I$)-Заместители должны дестабилизировать карбанион, что согласуется с наблюдаемой последовательностью уменьшения кинетической кислотности CH-связей в алканах:

$$CH_4 > \textit{перв}\text{-}CH > \textit{втор}\text{-}CH > \textit{трет}\text{-}CH.$$

Индуктивный эффект заместителя X является главным фактором, определяющим стабильность арильных анионов $XC_6H_4^{\ominus}$. В таком анионе орбиталь, несущая отрицательный заряд, не находится в сопряжении с ароматической π-системой. Ниже приведена молекулярно-орбитальная картина для фенильного аниона $C_6H_5^-$, на которой показаны π-НСМО и орбиталь неподеленной пары (sp^2). Эти орбитали ортогональны друг другу: π-НСМО антисимметрична относительно плоскости бензольного кольца, а sp^2-орбиталь симметрична относительно этой плоскости. Следовательно, перекрывание в фазе (снизу плоскости) будет компенсироваться перекрыванием в противофазе (сверху плоскости) и суммарный энергетический эффект будет равен нулю:

По этой причине занятая sp^2-орбиталь не может взаимодействовать с π-НСМО бензола и, следовательно, в замещенном анионе $XC_6H_4^-$

заместитель X (например, $-CN$, $-NO_2$ или $-COR$) не может стабилизировать карбанион путем сопряжения. Стабилизация осуществляется только за счет индуктивного эффекта таких заместителей.

Поскольку индуктивный эффект быстро затухает при удалении от реакционного (карбанионного) центра, кинетическая кислотность замещенных бензолов с ($-I$)-заместителем всегда убывает в последовательности *орто->мета->пара-*, т. е. *орто*-CH-связь всегда более кислая, чем *пара*-CH-связь. Это можно проиллюстрировать следующими данными для реакции

$$C_6H_5X + KNH_2(NH_3) \rightarrow C_6H_4X^-.$$

Относительная кинетическая кислотность (для бензола $k_{отн} = 1{,}00$):

(1,00) бензол

F: 10^6, 10^3, 10^2 — фторбензол

CF_3: 10^5, 10^4, 10^4 — трифторметилбензол

CH_3: 0,14, 0,23, 0,23 — толуол

Метильная группа в толуоле имеет положительный индуктивный эффект, и поэтому скорость обмена по сравнению с бензолом замедляется. Как и следует ожидать, в наибольшей степени замедление проявляется для *орто*-положения.

3.5.3.г. ЭФФЕКТ ПОЛЯ

Пиридин вступает в реакцию обмена водорода с гораздо большей скоростью, чем бензол. Это объясняется наличием в кольце электроотрицательного атома азота. По кинетической CH-кислотности пиридин похож на фторбензол, однако между ними имеется одно важное различие. В молекуле фторбензола более кислой является ближайшая к атому фтора связь CH в положении 2 и кислотность уменьшается в последовательности 2-CH>3-CH>4-CH.

В молекуле пиридина — наоборот: самой кислой является наиболее удаленная от атома азота CH-связь в положении 4 и кислотность убывает в ряду 4-CH>3-CH>2-CH. Кроме того, в молекуле пиридина разные CH-связи мало отличаются по кислотности, а в молекуле фторбензола очень сильно:

(1,00) бензол

F: 10^6, 10^3, 10^2 — фторбензол

N: $1{,}2 \cdot 10^5$, $0{,}7 \cdot 10^5$, $0{,}3 \cdot 10^5$ — пиридин ($C_2H_5OD = C_2H_5ONa$, 140°C)

Получается несколько парадоксальная ситуация: введение атома азота в ароматическое кольцо увеличивает кислотность всех СН-связей, но в большей степени возрастает кислотность самой удаленной от введенного атома азота СН-связи.

Увеличение реакционной способности СН-связи пиридинового кольца, более удаленной от атома азота, объясняется эффектом поля (см. гл. 2). sp^2-Орбиталь, несущая неподеленную пару атома азота, расположенная в одной плоскости с sp^2-орбиталью пиридинового карбаниона, будет оказывать дестабилизирующее влияние на карбанион благодаря электростатическому отталкиванию между этими заполненными орбиталями. Энергия отталкивания, по закону Кулона, обратно пропорциональна расстоянию между орбиталями. Если рассматривать молекулу пиридина как правильный шестиугольник, то влияние неподеленной пары азота будет уменьшаться по мере увеличения расстояния до орбитали, несущей отрицательный заряд карбаниона, для положений 2, 3 и 4 в соотношении $r_2 : r_3 : r_4 = 1 : \sqrt{3} : 2$.

Тогда кинетическая кислотность ($\lg k$) должна изменяться следующим образом:

$$\lg k \text{ (положение 3)} - \lg k \text{ (положение 2)} = r_2/r_3 = 1\sqrt{3} = 0{,}58;$$
$$\lg k \text{ (положение 4)} - \lg k \text{ (положение 2)} = r_2/r_4 = 1/2 = 0{,}50.$$

Эксперимент дает близкие значения: 0,58 и 0,42 соответственно, что свидетельствует в пользу такой модели эффекта поля.

В катионе N-метилпиридиния у атома азота нет неподеленной пары и, кроме того, он несет положительный заряд. Вследствие этого относительная кинетическая кислотность изменяется в обратном порядке: 2-CH>3-CH>4-CH.

Хлорид N-метилпиридиния
(Кинетическая кислотность положения 2 принята за единицу.)

3.5.3.д. ЭФФЕКТЫ СОПРЯЖЕНИЯ

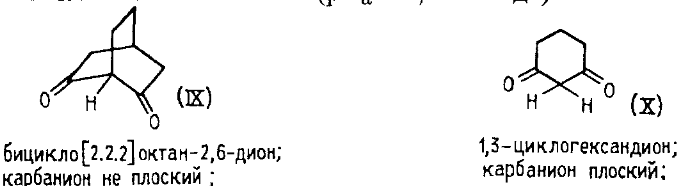
Соединения, содержащие (–*M*)-заместители, например карбонильную, нитрильную или нитрогруппу (соответственно ацетон, ацетонитрил и нитрометан), обладают высокой CH-кислотностью. Это связано с тем, что (–*M*)-заместители очень эффективно стабилизируют карбанионы путем делокализации заряда.

$$>\overset{\ominus}{C}-\overset{\oplus}{N}{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle O^{\ominus}}{\lessgtr}}} \quad \leftrightarrow \quad >C=\overset{\oplus}{N}{\overset{\displaystyle O^{\ominus}}{\underset{\displaystyle O^{\ominus}}{\lessgtr}}}$$

$$>\overset{\ominus}{C}-C{\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle O}{\lessgtr}}} \quad \leftrightarrow \quad >C=C{\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle O^{\ominus}}{\lessgtr}}}$$

Для измерения pK_a таких CH-кислот, например в ДМСО, нет принципиальных трудностей, поэтому в данном разделе мы перейдем от кинетической к термодинамической кислотности. Рассмотрение стабильности карбанионов через термодинамическую кислотность имеет преимущество, состоящее в том, что величины pK_a не зависят от механизма переноса протона. В отличие от этого величину для изотопного обмена (кинетическую кислотность) водорода следует использовать с осторожностью, особенно когда недостаток экспериментальных данных не позволяет заключить, что медленной стадией реакции является отрыв протона.

Чтобы сопряжение было эффективным, карбанион должен иметь возможность принять плоскую конфигурацию. В случае бициклического катиона IX пара электронов в карбанионе жестко зафиксирована на sp^3-орбитали и перекрывание с π-орбиталями карбонильных групп не может произойти. Поэтому соединение IX является очень слабой CH-кислотой. При ионизации моноциклического дикетона X карбанион может принять плоскую конфигурацию, сопряжение возможно, и у этого соединения довольно сильно выражены кислотные свойства (pK_a = 5,26 в воде):



бицикло[2.2.2]октан-2,6-дион; карбанион не плоский; кислотность низкая

1,3-циклогександион; карбанион плоский; кислотность высокая

По способности ацидифицировать CH-связи (–*M*)-заместители можно расположить в следующий ряд (см. табл. 3.15):

$$NO_2 > COC_2H_5 > COCH_3 > SO_2C_6H_5 > COOR > SO_2CH_3 > C_6H_5.$$

Таблица 3.17

Влияние последовательного введения одного, двух и трех (−*М*)-заместителей на кислотность СН-связи

СН-кислота	pK_a	
	в H_2O	в ДМСО
CH_3NO_2	11	17,2
$CH_2(NO_2)_2$	4	6,6
$CH(NO_2)_3$	0	< -1
CH_3COCH_3	(20)	26,5
$CH_2(COCH_3)_2$	9	13,3
$CH(COCH_3)_3$	6	8,9 (ДМФА)
CH_3CN	(25)	31,3
$CH_2(CN)_2$	12	11,1
$CH(CN)_3$	(−5)	(−7) (ДМФА)

Если в молекуле имеется несколько таких *ацидифицирующих заместителей*, то кислотность СН-связи еще более возрастает. Однако этот эффект не аддитивен (кислотность возрастает не пропорционально числу групп; см. табл. 3.17), поскольку невозможно расположить все атомы в одной плоскости из-за пространственного отталкивания.

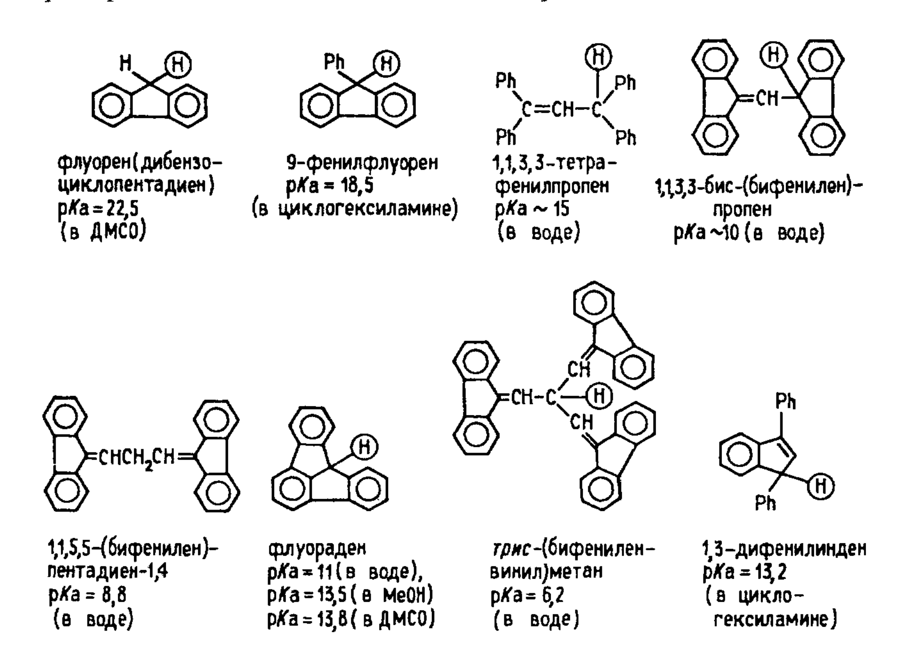
Заместители, подобные −COR, −CN или $-NO_2$, сильно повышают кислотность соседней СН-связи, так как в образующемся карбанионе вследствие сопряжения отрицательный заряд в значительной степени переходит от неэлектроотрицательного углерода к электроотрицательным элементам О или N. Тем не менее и чистые углеводороды могут обладать очень высокой кислотностью.

Высокая кислотность циклопентадиена (pK_a в ДМСО = 18,0; см. табл. 3.15) является следствием сильного сопряжения в карбанионе.

В данном случае неподеленная пара электронов в циклопентадиенильном анионе включается в ароматическую шести-π-электронную систему (см. гл. 12) и делокализуется *по всем атомам кольца:*

Известна целая группа сопряженных углеводородов, имеющих в водных растворах кислотность, сравнимую с кислотностью фе-

нолов и даже карбоновых кислот. Карбанионы, соответствующие таким углеводородам, являются сильно сопряженными системами и часто содержат циклопентадиеновый фрагмент, придающий им ароматический характер. Такие углеводороды по имени первого их исследователя названы *углеводородами Куна*. Ниже приведены примеры таких систем и даны значения р$K_а$:



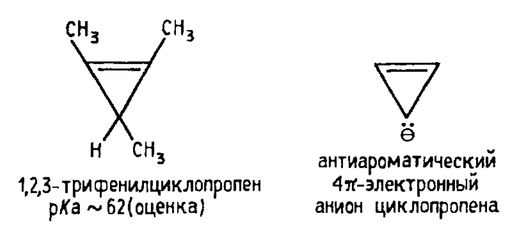
Таким образом, можно сделать вывод, что особо кислыми свойствами будут обладать те углеводороды, в которых отрицательный заряд карбаниона может быть делокализован на атомах углерода циклопентадиенового кольца. Это связано с эффектом ароматизации, предсказываемым теорией (гл. 12). Анион циклопентадиена изоэлектронен бензолу, анион индена — нафталину, анион флуорена — фенантрену:

изоэлектронен

анион индена
(10π-электронов)

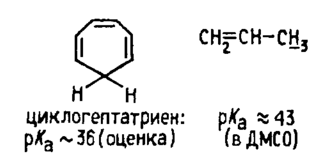
нафталин
(10π-электронов)

Наоборот, анион циклопропена крайне неустойчив вследствие *антиаромтичности* (гл. 12).

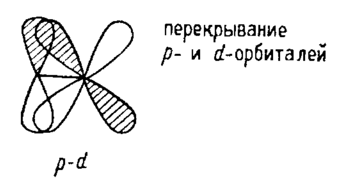


Поэтому производные циклопропена имеют рекордно высокие значения pK_a, гораздо более высокие, чем pK_a метана. Естественно, что такую низкую кислотность прямыми экспериментами измерить нельзя, а можно лишь дать ориентировочное значение.

Циклогептатриен, анион которого не является ни ароматическим, ни антиароматическим (вероятно, анион не плоский), обладает относительно низкой кислотностью, близкой к кислотности аллильной CH-связи в пропилене (табл. 3.15):



Когда говорят о сопряжении, обычно подразумевают перекрывание между соседними *p*-орбиталями. Однако важное значение может иметь и перекрывание между *p*- и *d*-орбиталями.



Ион тетраметилфосфония при действии NaOD в D_2O обменивает водород на дейтерий со скоростью, в 10^6 раз большей, чем ион тетраметиламмония. Индуктивные эффекты групп $-\overset{\oplus}{P}(CH_3)_3$ и $-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$ примерно одинаковы, поскольку обе группы имеют целый положительный заряд и именно наличие этого заряда, а не природа ониевого элемента является главным фактором, определяющим величину индуктивного эффекта группы. Наблюдаемое резкое отличие скоростей обмена было объяснено предположением, что в случае фосфора карбанион стабилизируется благодаря перекрыванию заполненной *p*-орбитали карбаниона с пустой 3*d*-орбиталью фосфора:

$$\overset{\ominus}{\ddot{C}}H_2\!-\!\overset{\oplus}{P}\!\lessdot \text{ или } \overset{\ominus}{\ddot{C}}H_2\!-\!\overset{\oplus}{P}\!\lessdot \longleftrightarrow CH_2\!=\!P\!\lessdot$$

Такое перекрывание в случае азота невозможно, так как элементы второго периода не имеют *d*-орбиталей, низко расположенных по энергии, т. е. способных акцептировать неподеленную электронную пару карбаниона.

Стабилизация путем *p*–*d*-сопряжения характерна для карбанионов, содержащих фосфор и серу.

Две фосфониевые группы стабилизируют анионный заряд так сильно, что бис-(трифенилфосфоний)метан (XI) является уже *двухосновной* CH-кислотой:

$$\underset{\text{(XI)}}{Ph_3\overset{\oplus}{P}-CH_2-\overset{\oplus}{P}Ph_3} + B \xrightleftharpoons{pK_a=5{,}60} Ph_3\overset{\oplus}{P}-\overset{\ominus}{\ddot{C}}H-\overset{\oplus}{P}Ph_3 \xrightleftharpoons{B}$$

$$\rightleftharpoons Ph_3\overset{\oplus}{P}-\overset{2\ominus}{\underset{..}{\ddot{C}}}-\overset{\oplus}{P}Ph_3.$$

3.5.3.е. КАРБАНИОНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГАЛОГЕНЫ

Введение атома хлора в молекулу метана приводит к тому, что кислотность соединения возрастает. Второй и третий атомы хлора еще более усиливают кислотность, и хлороформ отщепляет протон уже при действии концентрированного водного раствора NaOH. Образующийся таким путем трихлорметильный анион нестабилен; он быстро отщепляет хлор-ион с образованием дихлоркарбена — очень реакционноспособной частицы, при обычных условиях практически мгновенно реагирующей с компонентами среды:

$$CHCl_3 + OH^{\ominus} \underset{-H_2O}{\rightleftharpoons} \overset{\ominus}{\ddot{C}}Cl_3 \rightarrow Cl^{\ominus} + \underset{\text{дихлоркарбен}}{:CCl_2} \rightarrow \text{продукты быстрой реакции.}$$

Распад трихлорметильного аниона смещает кислотно-основное равновесие, и поэтому величину pK_a можно указать лишь ориентировочно.

Стабилизация карбанионного центра соседними атомами хлора объясняется отрицательным индуктивным эффектом. Поскольку индуктивный эффект в ряду галогенов увеличивается от йода к фтору, можно ожидать, что кислотность галоформов будет возрастать в ряду $CHI_3 < CHBr_3 < CHCl_3 < CHF_3$. Однако на самом деле порядок обратный:

CH-кислота	CHF_3	$CHCl_3$	$CHBr_3$	CHI_3
pK_a (оценка)	26,5	15,5	13,7	13,7

Фтороформ является наиболее *слабой* кислотой из всех галоформов. Отсюда следует, что, кроме индуктивного эффекта, галогены должны проявлять еще один какой-то эффект: или дополнительный стабилизирующий, возрастающий от фтора к йоду, или дестабилизирующий, возрастающий от йода к фтору. Стабилизирующий эффект можно представить как участие в делокализации отрицательного заряда *d*-орбиталей галогена. Согласно этой точке зрения, фтороформ потому является наименее сильной кислотой из всех галоформов, что в этом случае *d*-орбитали галогена — элемента второго периода — лежат слишком высоко и поэтому сопряжение типа *p–d* (т. е. вклад структур с 10 электронами на внешней оболочке галогена) невозможно:

$$\begin{array}{c} X \\ | \\ X-{:}C^{\ominus} \\ | \\ X \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{c} X \\ | \\ \overset{\ominus}{X}{=}C \\ | \\ X \end{array} \qquad (X = I, Br, Cl, \text{но не } F)$$

Согласно другой точке зрения, на кислотность галоформов влияет в первую очередь дестабилизирующий эффект (+*M*)-типа, т. е. отталкивание между неподеленными парами (заполненными орбиталями) галогена и углерода:

X—C (X = F » Cl, Br)

Этот эффект (иногда называемый *антисопряжением*) наиболее сильно должен проявляться у фтора — элемента того же периода, что углерод, так как орбитали элементов одного и того же периода имеют близкие размеры и поэтому перекрываются наиболее эффективно.

Таким образом, влияние галогенов на стабильность карбанионов имеет сложную природу и описывается тонким балансом между индуктивным эффектом, отталкиванием неподеленных пар и *p–d*-сопряжением.

3.5.3.ж. СТАБИЛИЗАЦИЯ КАРБАНИОНОВ ПУТЕМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОННЫХ ПАР

Мы рассмотрели так называемые внутренние факторы, влияющие на стабильность карбанионов, т. е. факторы, связанные с электронным и пространственным строением этих частиц. Существуют также и внешние факторы, стабилизирующие карбанионы,

например образование ионных пар. Роль ионных пар частично уже обсуждалась нами при рассмотрении влияния среды на кислотно-основные свойства молекул (разд. 3.3.3.б).

В качестве примера возьмем фенилацетилен. Это соединение имеет $pK_a = 16$ в эфире, 21 — в циклогексиламине, 28,7 — в ДМСО. Такая сильная зависимость кислотности от растворителя объясняется *ион-парным эффектом.* Кислотность фенилацетилена во всех трех случаях определена путем измерения равновесия с калиевой солью кислоты AH, причем кислотность AH была заранее известна:

$$C_6H_5C{\equiv}C{-}H + K^{\oplus}A^{\ominus} \rightleftharpoons C_6H_5C{\equiv}C^{\ominus}K^{\oplus} + AH.$$

В ДМСО ионы полностью диссоциированы, но в циклогексиламине, и особенно в эфире, образуются ионные пары и более крупные ионные агрегаты.

3.5.3.з. ИОНЫ И ИОННЫЕ ПАРЫ ЩЕЛОЧНЫХ СОЛЕЙ КАРБАНИОНОВ

Термин «ионная пара» обозначает ионный ассоциат из двух противоположно заряженных ионов, которые находятся в электростатическом контакте, но обладают, по существу, той же структурой, что и свободные разделенные ионы. Понятие о ионных парах было введено в 1926 г. Н. Бьеррумом для ионофоров — солей щелочных и щелочноземельных металлов, которые имеют ионное строение в отличие от ионогенов, состоящих из нейтральных ковалентных полярных молекул. В растворах ионофоров противоположно заряженные ионы находятся либо в контакте, либо на таком расстоянии, что кулоновское взаимодействие не играет заметной роли.

Первоначально полагали, что ионофоры в растворе нацело диссоциированы и коэффициент активности иона в растворе описывается известным уравнением Дебая–Хюккеля. Оказалось, однако, что эта теория совершенно непригодна для описания не только концентрированных растворов, но, что особенно важно, не согласуется с экспериментальными данными для растворов с низким $\varepsilon < 15$ и средним значением $\varepsilon < 20$–40 диэлектрической проницаемости, т. е. при сильных межионных взаимодействиях. В этом случае нельзя пренебрегать ассоциацией ионов, так что помимо свободных ионов в растворе находятся ионные пары, образующиеся при спаривании двух противоположно заряженных ионов. Поскольку энергия электростатического взаимодействия двух разноименнозаряженных ионов определяется согласно закону Кулона $z_1z_2e^2/a\varepsilon$, где a — расстояние между ионами, концепция ионных пар применима в том случае, когда этот член больше $2k_BT$, где k_B — постоянная Больцмана. При условии, когда энергия электростатического притяжения двух ионов значительно превышает их тепловую энергию,

в растворе образуется новая частица, обладающая достаточной стабильностью для того, чтобы не разрушаться в продолжение большого числа соударений с молекулами растворителя. Ионные пары в растворе симметричных электролитов не несут электрического заряда, но имеют значительный дипольный момент. Поэтому они не дают никакого вклада в электропроводность, а с термодинамической точки зрения весь эффект сводится к удалению из раствора некоторого числа ионов и введению вместо них дипольных молекул в количестве, равном числу ионных пар. Немедленно возникает вопрос: когда два соседних иона могут быть названы ионной парой?

Согласно теории Бьеррума, любой ион, оказавшийся на расстоянии $r < r_c$ от противоиона, образует с ним ионную пару, а ион, оказавшийся вне сферы с $r = r_c$, является свободным. В качестве такого критического расстояния r_c была предложена величина $r_c = \frac{e^2}{R\varepsilon k_B T}$. Нетрудно заметить, что на расстоянии r_c электростатическая потенциальная энергия двух ионов равна $2k_{\mathrm{B}}T$.

Дальнейшее развитие теории ассоциации ионов заключается в том, что ионные пары существуют в растворе в форме по крайней мере двух (а возможно, и более) дискретных форм. Наличие у ионных пар дипольного момента приводит к сильному электростатическому взаимодействию с молекулами полярного растворителя. Следует различать два типа взаимодействия компонентов внутри ионной пары: 1) взаимодействия, в которых молекулы полярного растворителя остаются вне ионной пары и 2) взаимодействия, при которых одна или несколько молекул растворителя внедрены между ионами в ионной паре. В самом начале разделения компонентов ионной пары молекулы растворителя не препятствуют их взаимному притяжению, так как расстояние между ионами еще слишком мало для размещения молекулы растворителя. Поэтому первоначально потенциальная энергия двух ионов растет при удалении их друг от друга. Однако при некотором критическом расстоянии полярные молекулы растворителя размещаются между ионами и потенциальная энергия системы понижается. Дальнейшее удаление ионов друг от друга в ионной паре вновь увеличивает энергию, которая постепенно приближается к постоянной величине, характерной для бесконечно удаленных ионов. Подобный характер изменения потенциальной энергии позволяет предположить существование двух типов ионных пар, названных контактными и сольватно-разделенными. Контактную ионную пару называют также тесной, внутренней, или интимной, а сольватно-разделенную — внешней, или рыхлой. Однако термины «контактная» и «сольватно-разделенная» точнее всего передают физический смысл концепции ионных пар.

Представление об участии двух типов ионных пар в органических реакциях впервые было применено С. Уинстейном для объяснения кинетики и механизма реакций мономолекулярного нуклеофильного замещения S_N1 у насыщенного атома углерода. В 1950–1960 гг. были получены многочисленные свидетельства участия контактных и сольватно-разделенных ионных пар в реакциях сольволиза (гл. 9), однако до сих пор отсутствуют прямые физические доказательства реальной структуры ионных пар карбокатионов в реакциях S_N1.

Впервые строгие физические доказательства двух типов ионных пар были получены И. Смидом в 1965–1966 гг. при изучении УФ-спектров щелочных солей карбанионов. Спектры поглощения ионных пар существенно отличаются от спектров поглощения свободных ионов. При изменении структуры ионной пары также происходит сдвиг полос поглощения в УФ-или видимом спектре. Так, например, УФ-спектр натриевой соли флуорена $F^{\ominus}Na^{\oplus}$ в ТГФ при 25°С содержит полосу поглощения при 356 нм, которая заменяется при более низкой температуре (−50°С) новой полосой при 373 нм. Относительная интенсивность двух этих полос поглощения не меняется ни при разбавлении, ни при введении новой соли — тетрафенилбората натрия $(C_6H_5)_4B^{\ominus}Na^{\oplus}$, содержащего одноименный катион $Na^{\oplus}$. Электропроводность растворов щелочных солей флуорена $F^{\ominus}M^{\oplus}$ в ТГФ чрезвычайно мала для того, чтобы попытаться объяснить наблюдаемые различия в спектре диссоциацией на свободные ионы. Обратимые изменения в спектре поглощения $F^{\ominus}Na^{\oplus}$ при варьировании температуры определенно указывают, что в системе сосуществуют два типа частиц, причем ни одна из них не имеет структуры свободного иона. На наличие лишь двух форм совершенно определенно указывает и изобестическая точка, наблюдаемая при добавлении очень малых количеств ДМСО или тетраглима к раствору флуорениллития в диоксане Все эти наблюдения были интерпретированы таким образом, что в растворе присутствуют контактные и сольватно-разделенные пары, находящиеся в равновесии:

$$F^{\ominus}M^{\oplus} + nS \rightleftarrows F^{\ominus}S_nM^{\oplus},$$

где S — растворитель.

Другим независимым подтверждением природы этих ионных пар является положение максимумов поглощения. При низких температурах от −20 до −50°С для литиевых и натриевых солей флуорена имеется лишь полоса с максимумом поглощения при 373 нм, что определенно указывает на ее принадлежность к сольватно-разделенным ионным парам. Для этой формы ионных

Таблица 3.18

Зависимость λ_{max} поглощения от кристаллографического радиуса катиона для щелочных солей флуорена в ТГФ при 25°С

Катион	r_c, Å	λ_{max}, нм
Li^+	0,60	349
Na^+	0,96	356
K^+	1,33	362
Cs^+	1,66	364
NBu^+	3,8	368
Сольватно-разделенная ионная пара	4,5–5,0	373
Свободный ион	—	374

пар флуорена положение максимума не зависит ни от размера противоиона, ни от природы растворителя, его положение близко к максимуму поглощения свободного иона в ДМСО. Для контактных ионных пар λ_{max} тем меньше, чем меньше размер катиона, причем наблюдается хорошая линейная корреляция положения максимума поглощения от обратной величины кристаллографического радиуса катиона — зависимость, характерная для контактных ионных пар. На равновесие в растворе между двумя формами ионных пар сильное влияние оказывает природа катиона. Катион с большим радиусом в ТГФ, ДМЭ, тетраглиме и т. д. сольватирован слабо, поэтому во всем температурном интервале от 50° до −70°С цезиевая соль флуорена образует только контактные ионные пары. Подобное поведение характерно для K-, Rb- и тетраалкиламмонийных солей флуорена и других карбанионов в эфирных растворителях, а также в диполярных апротонных растворителях. Напротив, натриевая соль флуорена в ТГФ образует примерно равные количества обеих форм ионных пар при −30°С, тогда как литиевая соль ниже 0°С находится в форме сольватно-разделенных ионных пар. Доля сольватно-разделенных ионных пар щелочных солей карбанионов уменьшается в ряду: $Li^{\oplus} > Na^{\oplus} \gg K^{\oplus} > Rb^{\oplus} > Cs^{\oplus} > NR_4^{\oplus}$. Батохромный сдвиг полосы поглощения, связанный с увеличением размера катиона в контактной ионной паре, *обусловленный ростом* размера катиона в контактной ионной паре, аналогичен по своей природе батохромному сдвигу при превращении контактных в сольватно-разделенные ионные пары (табл. 3.18).

Характерно, что полосы поглощения для сольватно-разделенной ионной пары и свободного иона очень близки и для многих других солей карбанионов практически совпадают, что и следовало

ожидать, исходя из большого радиуса сольватированного «изнутри» катиона в сольватно-разделенной ионной паре. Эти спектроскопические данные в совокупности доказывают возможность одновременного существования в растворе двух форм ионных пар. В более основных эфирных растворителях, таких как диметоксиэтан (ДМЭ), диглим, тетраглим, доля сольватно-разделенных ионных пар для Li, Na-соли и K-соли флуорена резко возрастает, а в ДМСО происходит уже диссоциация ионных пар. Это означает, что не полярность растворителя, а его основность является определяющим фактором для перехода контактной ионной пары в сольватно-разделенную. Объяснение заключается в более сильной сольватации щелочного катиона глимами, т. е. основность среды играет решающую роль в процессе ионизации металлических производных углеводородов RM.

Подобные закономерности на протяжении последних двадцати лет неоднократно наблюдались при анализе спектров поглощения в УФ и видимой области для щелочных солей других карбанионов — трифенилметиланионов $Ar_3C^{\ominus}M^{\oplus}$, бензгидриланионов $Ar_2CH^{\ominus}M^{\oplus}$, бензиланионов $ArCH_2^{\ominus}M^{\oplus}$, пропаргиланионов $RC{\equiv}C{-}\overset{\ominus}{C}HRM^{\oplus}$, аллиланионов и т. д. Для этих анионов было установлено, что контактные и сольватно-разделенные ионные пары сосуществуют в ТГФ, ДМЭ и полиглимах и положение равновесия между ними зависит от природы карбаниона, катиона щелочного металла и сольватирующей способности растворителя. В отличие от щелочных солей карбанионов алкоголяты, феноляты и еноляты щелочных металлов, по-видимому, существуют в виде контактных ионных пар в недиссоциирующих средах. Это утверждение основывается на том, что величины максимумов поглощения для этих солей в УФ-спектре, как правило, линейно коррелируют с величиной $1/r_c$, где r_c — кристаллографический радиус катиона. Такая зависимость рассматривается как характерный и верный признак наличия именно контактной формы ионной пары. В диполярных апротонных и полярных протонных растворителях щелочные алкоголяты, феноляты и еноляты частично диссоциируют прямо из контактной ионной пары с образованием «свободных» анионов. Для них наблюдается превосходная линейная корреляция между λ_{max} поглощения и обратной величиной кристаллографического радиуса $1/r_c$ — зависимость, типичная для контактных ионных пар.

Эти соли в малоосновной и малополярной среде сильно ассоциированы в димеры, тримеры и более высокие агрегаты контактных ионных пар (гл. 17). В диполярных апротонных растворителях эти агломераты контактных ионных пар разрушаются на

мономеры, которые частично диссоциируют в ДМСО, ГМФТА, N-метилпирролидоне, ДМФА, но не в ацетонитриле, бензонитриле, не обладающих высокой ионизирующей способностью.

Дальнейшее усложнение проблемы ассоциации ионов заключается в том, что в некоторых случаях возможно образование двух форм контактных ионных пар. Продолжая изучение контактных и сольватно-разделенных ионных пар, Смид изучил влияние очень небольших добавок комплексообразующих агентов на спектр поглощения щелочных солей флуорена в диоксане, где соли флуорена находятся только в виде контактных ионных пар. При введении соизмеримых с концентрацией солей флуорена количеств полиглимов или, что еще лучше, краун-полиэфиров наблюдался переход обычных контактных ионных пар в так называемые «внешние комплексные контактные ионные пары» $F^{\ominus}M^{\oplus}S$, (где S — молекулы глима или краун-полиэфир). Предполагается, что катион в этой форме ионных пар сольватирован только по периферии иона и в межионном пространстве нет молекул растворителя. Это приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения, который, однако, не достигает величины, характерной для сольватно-разделенной ионной пары. Подобная же картина наблюдалась для щелочных солей 1,3-дифенилбутена-1 и 1,3-дифенилпропена-1, для которых экспериментальные данные были интерпретированы таким образом, что в эфирных растворах устанавливается равновесие между тремя формами ионных пар — двух контактных и одной сольватно-разделенной.

В настоящее время представления о контактных и сольватно-разделенных формах ионных пар составляют хорошо обоснованную и достаточно строгую систему взглядов, опирающуюся на богатый и разнообразный фактический материал в химии карбанионов и карбкатионов. Для многих из этих частиц удалось даже определить индивидуальные константы скорости их участия в самых разнообразных S_N2- и S_N1-реакциях замещения у насыщенного атома углерода.

Глава 4

АЛКАНЫ

Алканы — это простейший класс органических соединений, не содержащих какой-либо функциональной группы. Другое название этих соединений — *предельные углеводороды* — отражает другую особенность, заключающуюся в том, что все атомы углерода связаны между собой посредством одинарной связи. Общая формула алканов — $C_nH_{(2n+2)}$; для неразветвленных алканов с длинной цепочкой углерод-углеродной связи она может быть выражена как $H-(CH_2)_n-H$. Семейство родственных соединений с одинаковой общей формулой, различающихся друг от друга числом метиленовых групп CH_2, называется *гомологическим рядом*, а CH_2-группа — *гомологической разницей*, отличающей два соседних члена гомологического ряда. Неразветвленные алканы называют *нормальными алканами* для того, чтобы отличить их от алканов с разветвленной цепью углерод-углеродных связей. Гомологический ряд алканов содержит практически любое число гомологов, т. е. величина *n* для этого гомологического ряда может быть очень большой. Полиэтилен низкого давления $(CH_2-CH_2)_n$, полученный при полимеризации этилена на катализаторах Циглера—Натта (гл. 5), дает убедительные доказательства того, что углерод-углеродные цепи могут быть практически бесконечной длины.

Насыщенные углеводороды широко распространены в природе. Природный газ и нефть представляют собой главным образом смеси

Таблица 4.1

Физические свойства алканов

Алкан	Формула	Температура кипения, °C	Температура плавления, °C	Плотность, г/мл
Метан	CH_4	−162	−183	0,415 при −165°C
Этан	C_2H_6	−88	−183	0,561 при −100°C
Пропан	C_3H_8	−42	−188	0,583 при −45°C
н-Бутан	*н*-C_4H_{10}	−0,5	−139	0,579 при 0°C
2-Метилпропан	$CH_3CH(CH_3)CH_3$	−12	−160	0,557 при −25°C
2,2-Диметилпропан	$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_3$	9,5	−16	0,613
н-Пентан	*н*-C_5H_{12}	36	−130	0,626
2-Метилбутан	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$	28	−160	0,620
н-Гексан	*н*-C_6H_{14}	69	−95	0,660
2-Метилпентан	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	62	−153	0,653
н-Гептан	*н*-C_7H_{16}	98	−91	0,683
н-Октан	*н*-C_8H_{18}	126	−57	0,702
2,2,3,3-Тетраметилбутан	$H_3C{-}C(CH_3)_2{-}C(CH_3)_3$	106	100	0,656
2,2,4-Триметилпентан	$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}CH(CH_3)CH_3$	99	−107	0,692
н-Нонан	*н*-C_9H_{20}	151	−53	0,718
н-Декан	*н*-$C_{10}H_{22}$	174	−30	0,730
н-Ундекан	*н*-$C_{11}H_{24}$	196	−26	0,740
н-Додекан	*н*-$C_{12}H_{26}$	216	−10	0,748
н-Тридекан	*н*-$C_{13}H_{28}$	235	−5	0,756
н-Тетрадекан	*н*-$C_{14}H_{30}$	254	6	0,762
н-Пентадекан	*н*-$C_{15}H_{32}$	271	10	0,768
н-Гексадекан	*н*-$C_{16}H_{34}$	287	18	0,776
н-Эйкозан	*н*-$C_{20}H_{42}$	343	37	0,788
н-Триаконтан	*н*-$C_{30}H_{62}$	235 при 1 мм рт. ст.	66	0,799
н-Тетраконтан	*н*-$C_{40}H_{82}$	260 при 3 мм рт. ст.	81	
н-Пентаконтан	*н*-$C_{50}H_{102}$	420 при 15 мм рт. ст.	92	
н-Гексаконтан	*н*-$C_{60}H_{122}$		99	
н-Гептаконтан	*н*-$C_{70}H_{142}$		105	
н-Гектан	*н*-$C_{100}H_{202}$		115	

предельных углеводородов. Основной составляющей природного газа является метан, доля которого колеблется от 70 до 95%. Алканы C_1—C_{40} являются основной составляющей нефти, где наряду с предельными углеводородами содержатся циклоалканы, ароматические углеводороды, сернистые соединения и другие компоненты. В незначительных количествах предельные углеводороды C_{27}—C_{37} содержатся в природных восках. Нонакозан $C_{29}H_{60}$ был выделен из листьев капусты, а углеводороды $C_{27}H_{56}$ и $C_{31}H_{64}$ содержатся в пчелином воске.

Физические свойства алканов представлены в табл. 4.1.

4.1. НОМЕНКЛАТУРА АЛКАНОВ

Нормальные алканы имеют названия, происходящие от греческих числительных. Разветвленные алканы называют по систематической номенклатуре ИЮПАК. Подробное описание систематической номенклатуры ИЮПАК можно найти во всех вводных курсах органической химии для студентов первого года обучения этой дисциплине. Там же обсуждается явление изомерии органических соединений. В этом разделе будут приведены некоторые примеры, иллюстрирующие основные принципы систематической номенклатуры. Названия предельных углеводородов характеризуются окончанием «*ан*». Все разветвленные алканы рассматриваются как производные углеводорода с наиболее длинной цепью атомов углерода, содержащей одну или несколько алкильных групп в качестве заместителей. Нумерация наиболее длинной цепи начинается с конца, ближайшего к первому разветвлению. Каждый заместитель в цепи обозначается цифрой, и группы называются в алфавитном порядке. Если при одном и том же атоме углерода находится два заместителя, цифра, указывающая положение этого атома углерода в цепи, повторяется дважды. Для одинаковых заместителей употребляются префиксы ди-, три-, тетра-, пента- и т. д. Если имеются две цепи одинаковой длины, выбирается та из них, которая содержит наибольшее число заместителей. Эти правила можно наглядно проиллюстрировать на следующих примерах:

$$\underset{6}{CH_3}-\underset{5}{CH_2}-\underset{4}{CH_2}-\underset{3}{CH_2}-\underset{2}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}}-\underset{1}{CH_3}$$

2-метилгексан

$$\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_2}-\underset{3}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}}-\underset{4}{CH_2}-\underset{5}{CH_2}-\underset{6}{CH_3}$$

3-метилгексан

$$\begin{array}{ccccccccc} & & \mathrm{CH_3} & & & & \mathrm{CH_3} & & \\ & & | & & {\scriptstyle 3} & & | & & \\ \mathrm{CH_3} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH_3} \\ {\scriptstyle 1} & & {\scriptstyle 2} & & | & & {\scriptstyle 4} & & {\scriptstyle 5} \\ & & & & \mathrm{CH_3} & & & & \end{array}$$

2,3,4-триметилпентан

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & \mathrm{CH_3} & & & & \mathrm{CH_2-CH_3} & & & & \\ & & | & & & & | & & & & \\ \mathrm{CH_3} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH_2} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH_2} & - & \mathrm{CH_3} \\ {\scriptstyle 1} & & {\scriptstyle 2} & & {\scriptstyle 3} & & {\scriptstyle 4} & & {\scriptstyle 5} & & {\scriptstyle 6} \end{array}$$

2-метил-4-этилгексан

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & \mathrm{CH_3} & & & & & & & & \\ & & | & & & & & & & & \\ \mathrm{CH_3} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{CH_2} & - & \mathrm{CH_2} & - & \mathrm{CH_2} & - & \mathrm{CH_3} \\ {\scriptstyle 1} & & |{\scriptstyle 2} & & {\scriptstyle 3} & & {\scriptstyle 4} & & {\scriptstyle 5} & & {\scriptstyle 6} \\ & & \mathrm{CH_3} & & & & & & & & \end{array}$$

2,2-диметилгексан

$$\begin{array}{ccccccccc} & & \mathrm{CH_3} & & & & \mathrm{CH_3} & & \\ & & | & & & & | & & \\ \mathrm{CH_3} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{CH_2} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{CH_3} \\ {\scriptstyle 1} & & |{\scriptstyle 2} & & {\scriptstyle 3} & & |{\scriptstyle 4} & & {\scriptstyle 5} \\ & & \mathrm{CH_3} & & & & \mathrm{CH_3} & & \end{array}$$

2,2,4,4-тетраметилпентан

$$\begin{array}{ccccccccccccccc} & & & & & & & & \mathrm{C_3H_7} & & & & & & \\ & & & & & & & & | & & & & & & \\ {\scriptstyle 1} & & {\scriptstyle 2} & & {\scriptstyle 3} & & {\scriptstyle 4} & & & & {\scriptstyle 6} & & {\scriptstyle 7} & & {\scriptstyle 8} \\ \mathrm{CH_3} & - & \mathrm{CH_2} & - & \mathrm{CH_2} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH_2} & - & \mathrm{CH_3} & - & \mathrm{CH_3} \\ & & & & & & | & & {\scriptstyle 5} & & & & & & \\ & & & & & & \mathrm{C_2H_5} & & & & & & & & \end{array}$$

5-пропил-4-этилоктан

$$\begin{array}{ccccccccccccc} {\scriptstyle 7} & & {\scriptstyle 6} & & {\scriptstyle 5} & & {\scriptstyle 4} & & {\scriptstyle 3} & & {\scriptstyle 2} & & {\scriptstyle 1} \\ \mathrm{CH_3} & - & \mathrm{CH_2} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH_3} \\ & & & & | & & | & & | & & | & & \\ & & & & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_2} & & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} & & \\ & & & & & & | & & & & & & \\ & & & & & & \mathrm{CH_2} & & & & & & \\ & & & & & & | & & & & & & \\ & & & & & & \mathrm{CH_3} & & & & & & \end{array}$$

2,3,5-триметил-4-пропилгептан

$$\begin{array}{ccccccccccccccc} & & \mathrm{CH_3} & & & & & & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} & & & & \\ & & | & & & & & & | & & | & & & & \\ \mathrm{CH_3} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH_2} & - & \mathrm{CH_2} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH_2} & - & \mathrm{CH_3} \\ {\scriptstyle 1} & & {\scriptstyle 2} & & {\scriptstyle 3} & & {\scriptstyle 4} & & {\scriptstyle 5} & & {\scriptstyle 6} & & {\scriptstyle 7} & & {\scriptstyle 8} \end{array}$$

2,5,6-триметилоктан

Если имеются три заместителя, из которых два находятся на равном расстоянии от края цепи, нумерация проводится таким образом, чтобы средний заместитель имел наименьший номер:

$$\begin{array}{cccccccccccc}
\overset{6}{CH_3} & - & \overset{5}{CH} & - & \overset{4}{CH_2} & - & \overset{3}{CH} & - & \overset{2}{CH} & - & \overset{1}{CH_3} \\
 & & | & & & & | & & | & & \\
 & & CH_3 & & & & CH_3 & & CH_3 & &
\end{array}$$

2,3,5-триметилгексан

$$\begin{array}{ccccccccccccccc}
\overset{1}{CH_3} & - & \overset{2}{CH} & - & \overset{3}{CH_2} & - & \overset{4}{CH} & - & \overset{5}{CH_2} & - & \overset{6}{CH_2} & - & \overset{7}{CH} & - & \overset{8}{CH_3} \\
 & & | & & & & | & & & & & & | & & \\
 & & CH_3 & & & & CH_3 & & & & & & CH_3 & &
\end{array}$$

2,4,7-триметилоктан

В более сложных случаях разветвленный заместитель сам обозначается в соответствии с теми же принципами по своей наиболее длинной цепи, начиная от атома, присоединенного к главной цепи.

$$\begin{array}{ccccccccccccccccc}
 & & & & & & & & CH_3-CH-CH_3 & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & | & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & CH-CH_3 & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & | & & & & & & & & \\
\overset{1}{CH_3} & - & \overset{2}{CH_2} & - & \overset{3}{CH_2} & - & \overset{4}{CH_2} & - & \overset{5}{CH} & - & \overset{6}{CH_2} & - & \overset{6}{CH_2} & - & \overset{7}{CH_2} & - & \overset{8}{CH_2} - \overset{9}{CH_3}
\end{array}$$

5-(1,2-диметилпропил) нонан

4.2. КОНФОРМАЦИИ ЭТАНА И ПРОПАНА

Метан, этан, пропан и их гомологи имеют тетраэдрическое строение. Можно представить, что их углерод-углеродные связи образованы перекрыванием sp^3-гибридных орбиталей каждого из атомов углерода, а связь С—Н — перекрыванием sp^3-гибридной орбитали углерода и $1s$-орбитали водорода (см. гл. 1). Длина С—С-связи составляет 1,54 ± 0,01 Å, а длина С—Н-связи — 1,095±0,01 Å. Такая геометрия молекул алканов приводит к важным следствиям. Углерод-углеродная σ-связь обладает цилиндрической осью симметрии, т. е. сечение этой σ-орбитали представляет собой круг. Такой тип симметрии σ-связи допускает свободное вращение вокруг простой одинарной углерод-углеродной связи в алканах, поскольку при вращении перекрывание между sp^3-гибридными орбиталями соседних атомов углерода не нарушается.

Различные пространственные формы молекул, возникающие в результате вращения вокруг простых одинарных углерод-углерод-

11—3897

ных связей, называются *конформациями.* Существует два основных способа изображения конформаций одной и той же молекулы. В одном из них молекулу изображают в виде перспективной проекции, называемой формой типа «лесопильные козлы». В этой перспективной проекции молекулу изображают таким образом, как она выглядит, если наблюдатель рассматривает ее вдоль линии связи двух атомов углерода. При этом каждый заместитель при обоих атомах углерода в каждой конформации занимает строго определенное положение в пространстве. Жирными линиями изображают связи заместителей, выходящие из плоскости рисунка по направлению к наблюдателю. Обычными линиями изображают связи заместителей, лежащие в плоскости рисунка. Пунктирными линиями изображают связи заместителей, лежащие за плоскостью рисунка. Большее распространение получили более удобные плоские проекционные формулы Ньюмена. Для построения проекционных формул Ньюмена выбирают углерод-углеродную связь, вокруг которой происходит вращение всех остальных групп. Эту ось представляют себе перпендикулярной к плоскости рисунка. Задний атом углерода изображают в виде круга, а передний — в виде точки в центре этого круга. Линии, направленные извне к центру круга и сходящиеся в центре круга, показывают связи ближайшего к наблюдателю атома углерода. Линии связи удаленного атома углерода доходят только до периферии круга. Преимущество плоских проекционных формул заключается в том, что на них сразу отчетливо видны пространственные взаимоотношения между заместителями у обоих атомов углерода.

На рис. 4.1 приведены две экстремальные конформации этана в виде проекционных форм Ньюмена и перспективных формул.

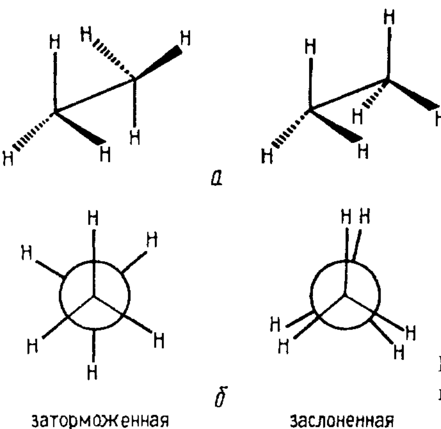


Рис. 4.1. Перспективные формулы (*а*) и проекции Ньюмена (*б*) для заторможенной и заслоненной конформаций этана

Конформация с самой низкой собственной энергией называется *заторможенной* (другое ее название — *анти*-форма). В этой конформации все шесть атомов водорода этана максимально удалены друг от друга. Конформация с наибольшей собственной энергией называется *заслоненной* (другое название: *син-* или *цис*-форма). В ней все атомы водорода максимально сближены в пространстве.

Число конформаций для этана, естественно, не ограничено заслоненной и заторможенной, а бесконечно велико. Заторможенная и заслоненная конформации представляют лишь наиболее и наименее стабильную из них.

Однако вращение вокруг одинарной углерод-углеродной связи не может быть абсолютно свободным, и для превращения наиболее стабильной конформации в наименее стабильную требуется преодолеть энергетический барьер. Для этана этот барьер очень мал и, согласно экспериментальным данным, составляет 2,9 ккал/моль. Переход из заторможенной в заслоненную конформацию для этана достигается поворотом на 60° относительно двух связей C—H:

θ=60° H H H H H H — поворот на 60° ⇄ — θ=0° H H H H H H

изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G^\circ = 2{,}9$ ккал/моль

Так как барьер вращения составляет 2,9 ккал/моль и в заслоненной конформации реализуются три одинаковых заслоненных взаимодействия C—H связей, энергия каждого из заслоненных взаимодействий двух атомов водорода составляет примерно 1 ккал/моль. Барьер вращения является энергией напряжения в заслоненной конформации этана. Это напряжение по своей природе является *торсионным напряжением*; энергия торсионного напряжения двух атомов водорода составляет 1 ккал/моль.

Природу возникновения барьера вращения можно объяснить следующим образом. Изменение конформации молекулы этана связано с изменением торсионного двугранного угла между плоскостями, одна из которых проходит через C—C-связь и атом водорода, связанный с задним атомом углерода, а другая — через C—C-связь и атом водорода, связанный с передним атомом углерода. В заслоненной конформации торсионный угол $\Theta = 0$, а в заторможенной $\Theta = 60°$. Зависящая от торсионного угла энергия молекулы является суммой четырех слагаемых:

$$E_{\text{Т}} = V_{ne} + V_{nn} V_{ee} + E_{\text{кинет}},$$

где V_{ne} — потенциальная энергия взаимодействия электронов связи C—H с ядрами углерода и водорода соседней CH_3-группы,

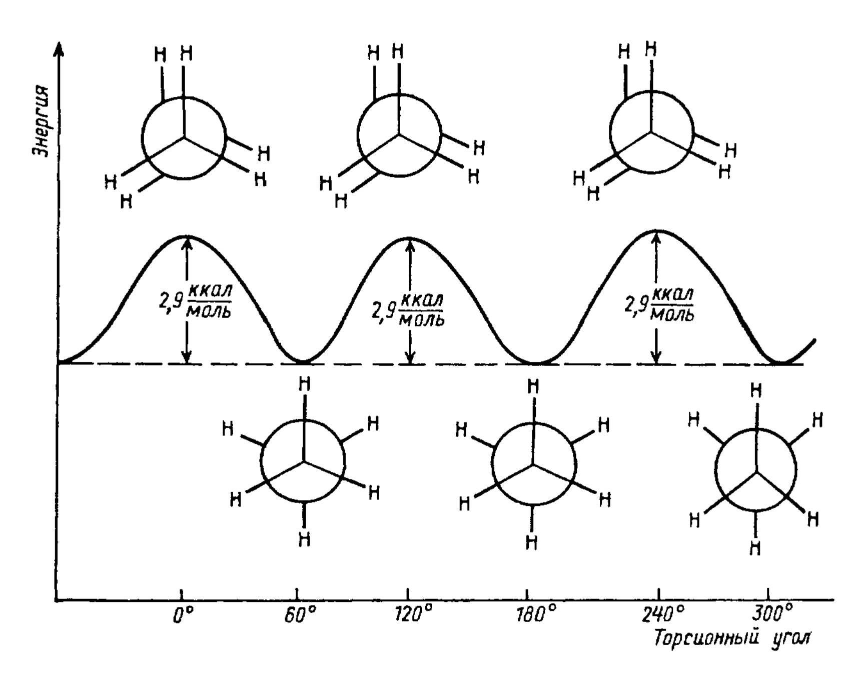


Рис. 4.2. Зависимость потенциальной энергии этана от торсионного угла

V_{nn} — энергия ядерно-ядерного, а V_{ee} — потенциальная энергия электрон-электронного взаимодействия вицинальных С—Н-связей; $E_{\text{кинет}}$ — кинетическая энергия электронов. Из всех слагаемых в этом уравнении с силами притяжения связан только член V_{ne}, остальные три члена суммы являются силами отталкивания. В заторможенной конформации этана вклад этих сил можно приравнять к нулю. В заслоненной конформации как силы притяжения (аттрактивные V_{ne}), так и силы отталкивания (репульсивные $V_{nn} + V_{ee} + E_{\text{кинет}}$) наиболее велики. Чрезвычайно простой расчет дает для V_{ne} значение 19,7 ккал/моль, а сумма ($V_{nn} + V_{ee} + E_{\text{кинет}}$) равна 22,4 ккал/моль. Это означает, что силы отталкивания в заслоненной конформации преобладают над силами притяжения. Таким образом, теоретически энергетический барьер между заторможенной и заслоненной конформациями этана составляет 22,4 – 19,7 = 2,7 ккал/моль. Теоретически рассчитанный барьер вращения очень хорошо согласуется с экспериментально определенной величиной 2,9 ккал/моль. Энергетический барьер между заторможенной и заслоненной конформациями обусловлен тем, что в заслоненной конформации отталкивание сильнее притяжения. Такой барьер называется репульсивно-доминантным, он характерен

Таблица 4.2

Соотношение между заторможенным и заслоненным конформером этана в зависимости от значения свободной энергии

% заторможенного конформера	% заслоненного конформера	Различие в энергии конформеров при 25° С (ккал/моль)
50	50	0
55	45	0,119
60	40	0,240
70	30	0,502
75	25	0,651
80	20	0,821
90	10	1,302
95	5	1,744
98	2	2,306
99	1	2,722
99,9	0,1	4,092

для гомологов этана–пропана, бутана и т. д., а также для таких молекул, как этилфторид, метанол, метиламин, метилмеркаптан. Не следует, однако, полагать, что такое явление носит всеобщий характер. Для ряда молекул может реализоваться конформация, в которой силы притяжения преобладают над силами отталкивания. Тогда барьер между выгодной и невыгодной конформациями будет аттрактивно-доминантным. Такой случай реализуется в производных 1,3- и 1,4-диоксанов, тетрагидропирана и др. (см. разд. 24.6 в гл. 24).

На рис. 4.2 представлена зависимость потенциальной энергии этана от торсионного угла.

Расчеты показывают, что межатомное расстояние между атомами водорода в заслоненной конформации этана составляет 2,29 Å, тогда как в заторможенной конформации оно увеличивается до 2,55 Å. На основании значения энергии торсионного напряжения этана в 2,9 ккал/моль из уравнения Гиббса $\Delta G° = -RT \ln k$ можно вычислить константу равновесия при 25°С между двумя конформациями (табл. 4.2).

В обычных условиях при 25°С 99% молекул этана находится в заторможенной конформации и только 1% — в заслоненной.

Для следующего гомолога, пропана, также имеется торсионное напряжение, возникающее в результате отталкивания двух пар атомов водорода (аналогично этану) и одного дополнительного взаимодействия между связями С—Н и $C—CH_3$ в заслоненной конформации:

поворот на 60°

ΔG° = 3,4 ккал/моль

заторможенная конформация пропана

заслоненная конформация пропана

Барьер вращения для пропана несколько выше, чем для этана, и составляет 3,4 ккал/моль. Так как энергия каждого взаимодействия двух атомов водорода в заслоненной конформации составляет 1 ккал/моль, энергия взаимодействия метильной группы и атома водорода в заслоненной конформации пропана и следующих гомологов алканов может быть оценена в 3,4 – 1 · 2 = 1,4 ккал/моль.

4.3. КОНФОРМАЦИИ *н*-БУТАНА

Для следующих гомологов пропана ситуация становится более сложной. Для бутана можно записать шесть экстремальных конформаций, возникающих при вращении вокруг связи C(2)–C(3). Три из них являются заслоненными и три заторможенными. Две заслоненные конформации (*А*) и (*Б*) энергетически эквивалентны. Обе они дважды содержат в заслоненном положении метильную группу и атом водорода. В третьей заслоненной конформации (*В*) в заслоненном положении находятся две метильные группы, и эта конформация оказывается наименее стабильной. Три заторможенные конформации бутана также неравноценны по энергии. Наиболее низкой энергией обладает самая стабильная конформация (*Г*), в которой две метильные группы в проекции Ньюмена расположены под углом в 180°. Такая конформация называется *анти*-конформацией. В двух других энергетически эквивалентных заторможенных конформациях (*Д* и *Е*) метильные группы находятся под углом 60° друг относительно друга. Они называются *гош*, или *скошенными конформациями*. Взаимопревращения этих конформаций происходят при вращении вокруг связи C(2)–C(3). Если учесть значения энергии взаимодействий H–H и CH_3–H, полученных при рассмотрении этана и пропана, можно предсказать, что *анти*-конформация (*Г*) должна быть стабильнее, чем заслоненная конформация (*А*) или (*Б*), на 2 · 1, 4 + 1 = 3,8 ккал/моль. Это точно соответствует величине для конформаций (*А*) и (*Г*). На основании различий энергии конформации (*В*) и (*Г*) в 5,4 ккал/моль можно оценить энергию взаимодействия двух метильных групп в заслоненной конформации (*В*). Эта энергия равна 3,4 ккал/моль: она

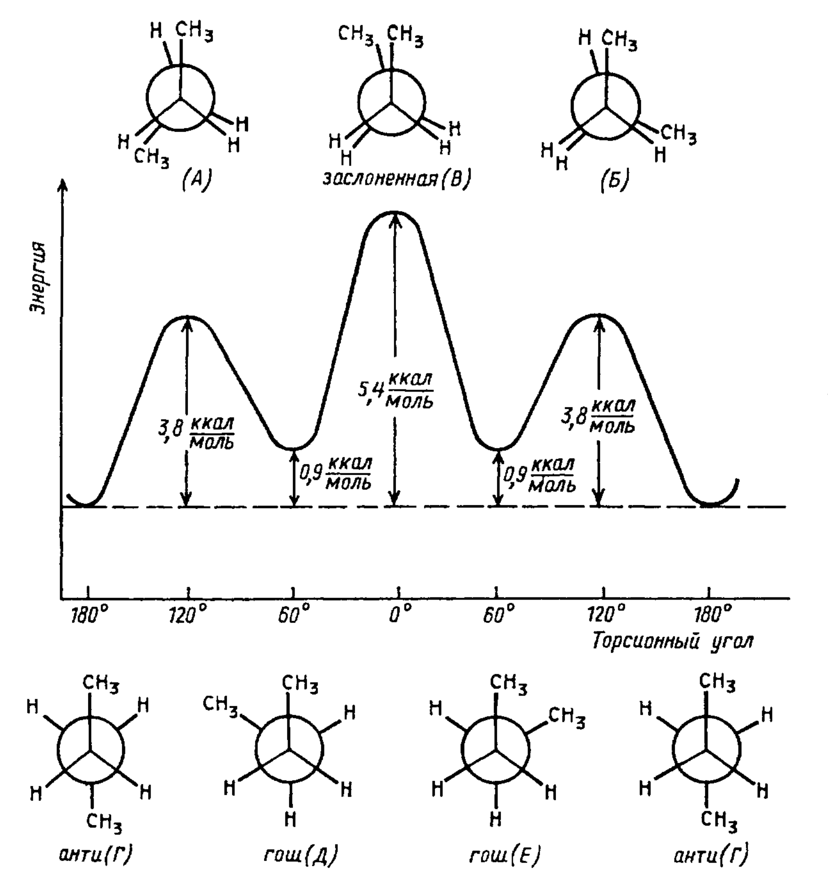


Рис. 4.3. Зависимость потенциальной энергии от торсионного угла поворота вокруг связи C(2)–C(3) в *н*-бутане

представляет собой разницу между 5,4 ккал/моль и удвоенным значением взаимодействия H–H (т. е. 5,4–2 · 1 = 3,4 ккал/моль). Таким образом, для бутана реально существуют четыре экстремальные конформации. На рис. 4.3 приведена зависимость потенциальной энергии от торсионного угла поворота вокруг связи C(2)–C(3) в *н*-бутане.

анти(Г) ⇌ заслоненная(А) ⇌ *гош*(Д) ⇌ заслоненная(В) ⇌ *гош*(Е) ⇌ заслоненная(Б) ⇌ *анти*(Г)

Таблица 4.3

Рассчитанные значения энергий взаимодействия различных групп в алканах

Взаимодействие	Конформация	Напряжение	Энергия, ккал/моль
H–H	заслоненная	торсионное	1,0
$H-CH_3$	заслоненная	торсионное	1,4
CH_3-CH_3	заслоненная	торсионное и стерическое	3,4
CH_3-CH_3	гош	стерическое	0,9

Гош-конформации (*Д*) и (*Е*) на 0,9 ккал/моль менее стабильны по сравнению с *анти*-конформацией (*Г*), хотя *гош*-конформация не содержит заслоненных атомов или групп и, следовательно, не имеет заслоненных взаимодействий. Это различие обусловлено стерическим отталкиванием (см. гл. 2, разд. 2.2) двух близко расположенных метильных групп в конформациях (*Д*) и (*Е*) (так называемое стерическое напряжение, или скошенное бутановое взаимодействие). Как и следовало ожидать, энергия максимальна для заслоненной конформации (*В*), где торсионный угол равен 0°. В реальном *н*-бутане реализуются все конформации, поскольку барьер в 5,4 ккал/моль легко преодолевается, но преобладающими являются *анти*- и *гош*-конформации. При 25°C в равновесии находятся 72% *анти*-формы и 28% *гош*-формы. Точный состав конформационной смеси определяется разностью свободных энергий ΔG° с помощью уравнения Гиббса. В табл. 4.3 приведены рассчитанные значения энергий взаимодействия различных групп в алканах.

Эти же принципы оказываются чрезвычайно плодотворными при оценке стабильности конформаций пентана, гексана, высших алканов и их изомеров. В общем случае для *н*-алканов благоприятна такая конформация, в которой все углерод-углеродные связи находятся в заторможенном положении с *анти*-расположением наиболее объемных групп:

$(C_{12}H_{26})$

Несколько более высокую энергию имеют скошенные конформации (*гош*-конформации), которые легко возникают уже при комнатной температуре в результате вращения вокруг простых углерод–углеродных связей.

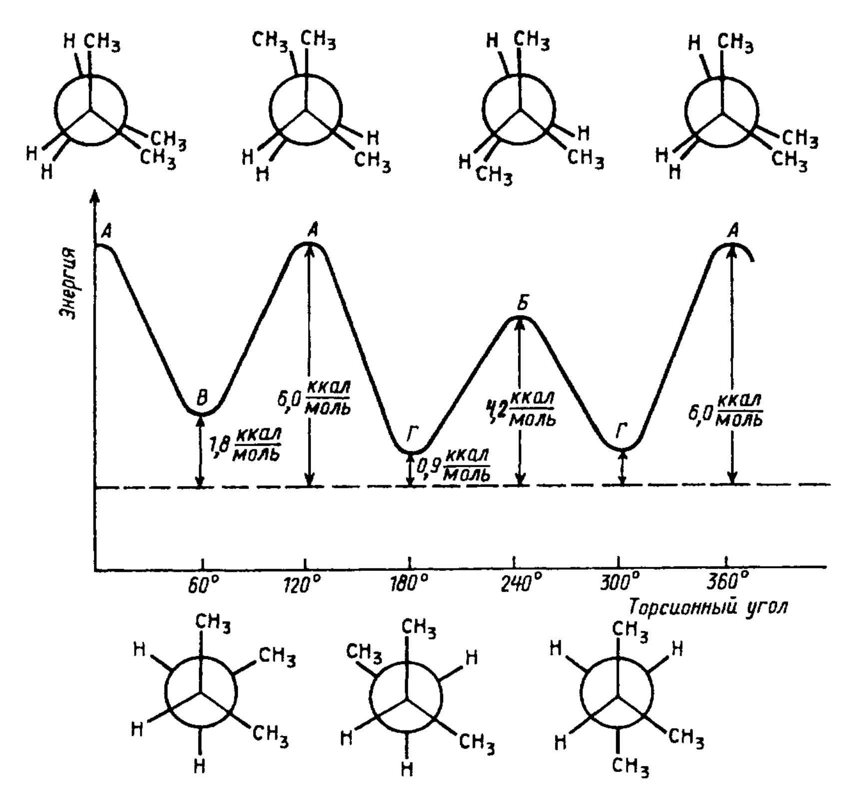


Рис. 4.4. Зависимость потенциальной энергии 2-метилбутана от торсионного угла поворота вокруг центральной связи С–С

Характерной особенностью конформаций разветвленных алканов является обязательное наличие скошенных (*гош*-бутановых) взаимодействий электронных оболочек метильного или другого алкильного заместителя и атомов водорода основной углеродной цепи. Монометилзамещенные углеводороды имеют в наиболее стабильных конформациях одно или два *гош*-взаимодействия. В 2-метилалканах имеется лишь одно *гош*-взаимодействие. В 3-метилалканах, 4-метилалканах и других метилалканах в наиболее стабильной из *гош*-конформаций имеется два *гош*-взаимодействия метильной группы и атомов водорода основной углеродной цепи.

Для оценки энергии различных конформаций разветвленных алканов удобно воспользоваться принципом аддитивности энергии взаимодействия групп Н–Н, Н–CH_3 и CH_3–CH_3, приведенных в табл. 4.3. В качестве примера на рис. 4.4 приведена зависимость потенциальной энергии различных конформаций 2-метилбутана от

торсионного угла поворота вокруг центральной углерод–углеродной связи. Нетрудно заметить, что различие в энергии между заслоненными конформациями и *гош*-конформерами 2-метилбутана соответствует принципу аддитивности энергий взаимодействия атомов и групп. Так, например, в заслоненной конформации (*А*), соответствующей углу поворота в 0° и 120°, имеется одно взаимодействие двух метильных групп, одно взаимодействие CH_3-H и $H-H$. Согласно принципу аддитивности, энергия для этой конформации должна быть равна (3,4 + 1,4 + 1,0) = 5,8 ккал/моль (см. табл. 4.3), что соответствует реальному значению — около 6 ккал/моль. Для другой заслоненной конформаций (*Б*) 2-метилбутана три взаимодействия CH_3-H (3 · 1,4 ккал/моль) также соответствуют реальной энергии в 4,2 ккал/моль. *Гош*-конформация (*В*) с двумя *гош*-взаимодействиями метильных групп вдвое богаче энергией по сравнению с наиболее стабильным *гош*-конформером (*Г*), в котором имеется только одно *гош*-взаимодействие CH_3-CH_3. Подобный подход оказывается плодотворным при оценке стабильности других разветвленных алканов. Так, например, из двух *гош*-конформаций 2,3-диметилбутана наиболее стабильной оказывается та, где имеется два *гош*-взаимодействия метильных групп:

три *гош*-взаимодействия (менее стабильная конформация)

два *гош*-взаимодействия (более стабильная конформация)

Следует особо отметить следующее обстоятельство. Любая точка на энергетической диаграмме для этана, бутана и 2-метилбутана (см. рис. 4.2, 4.3 и 4.4) соответствует некоторой определенной конформации, но только те точки, которые соответствуют энергетическим минимумам, отвечают конформерам. Так, например, для бутана понятию конформера удовлетворяют только конформации (*Г*), (*Д*), (*Е*), а все остальные представляют собой просто конформации. Для этана понятию конформера удовлетворяет только заторможенная конформация. Поскольку метастабильные состояния молекулы по физическому смыслу нельзя рассматривать как изомеры, целесообразно вводить термин *конформационная изомерия.* Это понятие должно относиться только к конформерам с минимумом потенциальной энергии и описывать переходы различных по энергии конформеров. Приведенное выше определение понятия

«конформация» соответствует правилам ИЮПАК и является, вообще говоря, упрощенным и не строгим. Согласно более строгому и точному определению, под конформацией следует понимать любое относительное положение совокупности ядер молекулы в пространстве, которое может быть достигнуто без нарушения целостности молекулы. Это расплывчатое определение намеренно никак не связано с типом внутримолекулярного движения. В соответствии с этим определением конформационный переход представляет собой непрерывный процесс изменения внутренних координат ядерного остова молекулы, протекающий без нарушения ее целостности, с помощью которого одна конформация превращается в другую.

4.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Ковалентная σ-связь АВ может расщепляться тремя возможными способами:

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{A:B \rightarrow A^{\oplus} + B^{\ominus}:} \\ \mathrm{A:B \rightarrow A^{\ominus}: + B^{\oplus}} \end{array}\right\} \text{ гетеролитический разрыв связи,}$$

$$\mathrm{A:B \rightarrow A\cdot + B\cdot} \quad \text{гомолитический разрыв связи.}$$

Энергия собственной ионизации связи С—Н в алканах в газовой фазе слишком велика для того, чтобы в обычных условиях можно было ожидать реакций, протекающих по ионному механизму. Так, для метана, согласно расчетным данным, энергия ионизации на метилкатион CH_3^+ и гидрид-ион H^- составляет 314 ккал/моль, т. е. такой процесс энергетически крайне невыгоден. Эта величина может быть рассчитана из следующего энергетического цикла:

$$\begin{array}{ll} \mathrm{CH_4 \rightarrow \cdot CH_4 + H\cdot} + \Delta H^\circ; & \Delta H^\circ = +104 \text{ ккал/моль} \\ \mathrm{\cdot CH_3 \rightarrow CH_3^{\oplus} + e^-} + \Delta H^\circ; & \Delta H^\circ = +226 \text{ ккал/моль} \\ \mathrm{H\cdot + e^- \rightarrow H^{\ominus}:} + \Delta H^\circ; & \Delta H^\circ = -16 \text{ ккал/моль} \\ \hline \mathrm{CH_4 \rightarrow CH_3^{\oplus} + H^{\ominus}} + \Delta H^\circ; & \Delta H^\circ = +314 \text{ ккал/моль} \end{array}$$

Знак «плюс» обозначает эндотермический процесс, а знак «минус» относится к экзотермическому процессу с выделением тепла. Поскольку энергия гомолитического расщепления неполярной связи С—Н в три раза ниже энергии гетеролитического разрыва этой же связи, для алканов прежде всего должны быть характерны гомолитические реакции с образованием в качестве промежуточных частиц (интермедиатов) свободных радикалов. Из всех такого рода реакций наиболее важной является реакция галогенирования алканов.

4.4.1. ХЛОРИРОВАНИЕ МЕТАНА

Если смесь метана с хлором нагреть до 200°C или облучить УФ-светом подходящей длины волны, протекает сильно экзотермическая реакция:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{200^\circ C \text{ или } h\nu} CH_3Cl + HCl + \Delta H^\circ,$$

$$\Delta H^\circ = -25 \text{ ккал/моль}.$$

Тепловой эффект первой стадии хлорирования метана в газовой фазе до CH_3Cl и HCl может быть рассчитан на основании закона Гесса.

Разрыв связи	*Образование связи*
$CH_3{-}H$; $\Delta H^\circ = +104$ ккал/моль	$CH_3{-}Cl$; $\Delta H^\circ = -84$ ккал/моль
$Cl{-}Cl$; $\Delta H^\circ = +58$ ккал/моль	$H{-}Cl$; $\Delta H^\circ = -103$ ккал/моль
$\Delta H^\circ = +162$ ккал/моль	$\Delta H^\circ = -187$ ккал/моль

Суммарный тепловой эффект ΔH° равен -25 ккал/моль. Эти данные показывают, что хлорирование метана представляет собой вполне вероятный процесс, хотя тепловой эффект никоим образом не связан со скоростью реакции, которая определяется свободной энергией активации.

Хлорирование метана не останавливается на стадии получения метилхлорида, а приводит к образованию всех четырех возможных продуктов замещения: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ и CCl_4. Их соотношение зависит от соотношения хлора и метана, а также от условий проведения реакции.

Хлорирование метана и других алканов — классический пример цепной радикальной реакции. Получены многочисленные доказательства цепного радикального характера этой реакции.

1. Образование смеси четырех продуктов замещения водорода на хлор в метане при эквимольном соотношении реагентов служит веским аргументом в пользу цепного характера процесса, при котором продукт первой стадии становится исходным реагентом на второй стадии, и т. д.

2. Метан не реагирует с хлором при комнатной температуре в темноте. Для образования галогенпроизводных необходима энергия, достаточная для гомолитического расщепления связи $Cl{-}Cl$.

3. Для реакции, инициируемой светом, каждый поглощенный фотон вызывает образование десятков тысяч молекул продуктов замещения. Это возможно только при цепном механизме процесса.

4. Кислород полностью подавляет хлорирование алканов, и хлор не реагирует с метаном, если он смешан с кислородом,

даже при облучении реакционной смеси. Кислород в основном состоянии представляет собой бирадикал $\dot{O}-\dot{O}$ (см. разд. 2.6), который энергично взаимодействует с алкильными радикалами:

$$R\cdot + \dot{O}-\dot{O} \rightarrow R-O-O\cdot \quad \text{(алкилпероксидный радикал).}$$

Кислород является эффективным ингибитором свободнорадикальных реакций, и этим тестом часто пользуются для отнесения механизма реакции к радикальному или ионному типу.

5. Тетраэтилсвинец $(C_2H_5)_4Pb$ в отличие от кислорода способствует галогенированию метана. Тетраэтилсвинец относится к металлорганическим соединениям (гл. 19) с ковалентной σ-связью углерода и металла. Энергия связи C−Pb очень мала (31 ккал/моль) и при умеренном нагревании или при облучении $Pb(C_2H_5)_4$ разлагается с образованием свинца и этильных радикалов (см. далее):

$$Pb(C_2H_5)_4 \rightarrow Pb + 4\cdot C_2H_5.$$

Этильный радикал в этом случае служит инициатором цепного радикального процесса.

Все эти факты находятся в соответствии с цепным радикальным механизмом хлорирования метана. Эта реакция инициируется гомолитическим расщеплением связи двух атомов хлора в молекуле при облучении или нагревании.

$$Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Cl\cdot + \Delta H^\circ; \quad \Delta H^\circ = +58 \text{ ккал/моль.}$$

Зарождение радикальной цепи начинается с расщепления связи Cl−Cl, а не C−H в метане, так как энергия связи Cl−Cl примерно вдвое ниже энергии связи C−H в алкане. Энтальпия стадии инициирования цепи положительна. Первая стадия развития цепи практически термонейтральна, а вторая сильно экзотермична:

$$\text{развитие цепи} \begin{cases} Cl\cdot + CH_4 \rightarrow CH_3\cdot + HCl + \Delta H^\circ; \\ \Delta H^\circ = +1 \text{ ккал/моль;} \\ CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot + \Delta H^\circ; \\ \Delta H^\circ = -26 \text{ ккал/моль.} \end{cases}$$

Цикл развития цепи может повторяться тысячи раз, и его можно было бы повторять бесконечно, если бы не было процессов «обрыва цепи»:

$$\text{обрыв цепи} \begin{cases} Cl\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_3Cl \\ CH_3\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow CH_3CH_3\cdot \\ Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2 \end{cases}$$

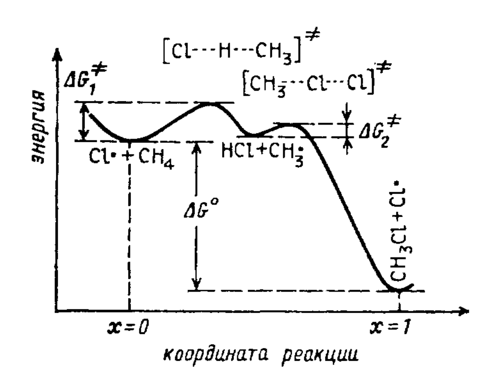


Рис. 4.5. Энергетическая диаграмма свободнорадикального хлорирования метана: $\Delta G_1^{\neq} = 4$ ккал/моль; $\Delta G_2^{\neq} \sim 1$ ккал/моль; $\Delta H^{\circ} = -25$ ккал/моль

Все реакции обрыва цепи очень быстрые; скорость рекомбинации радикалов превосходит скорость стадии инициирования цепи, но поскольку в ходе реакции концентрации атомов хлора и радикалов CH_3 чрезвычайно малы, цепи при хлорировании очень длинные. Стадии обрыва цепи экзотермичны, например:

$$Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2 + \Delta H^{\circ}; \quad \Delta H^{\circ} = -58 \text{ ккал/моль}.$$

Приведенные выше энтальпии каждой элементарной стадии хлорирования метана рассчитаны по разности энергии связей (см. табл. 4.6). Так, энтальпия стадии $Cl\cdot + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3\cdot$ рассчитывается как разность энергии связей H−Cl и C−H в метане, а энтальпия стадии

$$CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

как разность энергии связей C−Cl в CH_3Cl и энергии связи Cl−Cl.

На рис. 4.5 приведена энергетическая диаграмма для обеих стадий развития цепи хлорирования метана до метилхлорида. На этом рисунке представлены диаграммы для двух последовательных реакций, где продукт первой из них является исходным реагентом для второй. Поэтому две диаграммы соединены посередине в точке, соответствующей образованию радикала $\cdot CH_3$ как интермедиата, находящегося в энергетическом минимуме между переходными состояниями первой и второй стадий. Легко также заметить, что свободная энергия активации первой стадии $\Delta G_1^{\neq}$ превосходит энергию активации второй стадии $\Delta G_2^{\neq}$, т.е. $\Delta G_1^{\neq} > \Delta G_2^{\neq}$. Это указывает на то, что при галогенировании метана первая стадия развития цепи является самой медленной и определяет скорость

всего процесса. Из этой диаграммы также следует, что хлорирование метана и других алканов — процесс экзотермичный. Тепловой эффект реакции ΔH° всегда соответствует разности энергий между начальными веществами и продуктами реакции независимо от числа стадий и наличия или отсутствия интермедиатов. Это правило справедливо для любых реакций:

$$\Delta H^\circ = +1 - 26 = -25 \text{ ккал/моль.}$$

4.4.2. БРОМИРОВАНИЕ, ЙОДИРОВАНИЕ И ФТОРИРОВАНИЕ МЕТАНА

Механизм, который был рассмотрен для хлорирования метана, справедлив и для реакций с другими галогенами. Во всех случаях это цепной, радикальный процесс, инициируемый гомолизом молекулы галогена с образованием атома галогена. Как и следовало ожидать, реакционная способность уменьшается в ряду $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$. Энтальпии последовательных стадий галогенирования метана до CH_3X приведены в табл. 4.4.

Как видно из данных таблицы, относительная реакционная способность галогенов согласуется как с суммарным значением ΔH° всего процесса галогенирования в целом, так и со значением ΔH° для стадий развития цепи. Это обычный результат для радикальных реакций в газовой фазе. Огромный суммарный тепловой эффект экзотермического фторирования и большие отрицательные энтальпии на каждой стадии развития цепи свидетельствуют о том, что эту реакцию очень трудно контролировать. Энергия образования новой связи значительно превышает энергию разрыва связей в исходных реагентах. Энергия образования связи для HF так велика (136 ккал/моль) по сравнению с другими галогеноводородами, что даже такая необычная реакция фтора с метаном, приводящая сразу к двум радикалам $CH_3\cdot$ и $F\cdot$, эндотермична всего на 6 ккал/моль:

$$CH_4 + F_2 \rightarrow \cdot CH_3 + F\cdot + HF + 6 \text{ ккал/моль.}$$

Следовательно, при смешивании метана и фтора в газовой фазе радикалы могут образоваться спонтанно, минуя стадию инициирования цепи $F_2 \rightarrow 2F\cdot$. Последующие стадии роста цепи настолько экзотермичны, что это приводит к быстрому росту общего количества свободных радикалов фтора вследствие очень малой энергии связи F—F. Накопление радикалов фтора происходит быстрее, чем их расходование, что неизбежно приводит к взрыву. Поэтому прямое фторирование алканов невозможно осуществить практически действием элементарного фтора. Эту трудность можно обойти, если использовать сильно разбавленные газовые смеси фтора и алкана в инертном газе и смешивать их постепенно, однако такой процесс

Таблица 4.4

Энтальпии отдельных стадий галогенирования метана

Стадия	Реакция	ΔH°, ккал/моль			
		F_2	Cl_2	Br_2	I_2
1. Инициирование цепи	$X_2 \rightarrow 2X\cdot$	+37	+58	+46	+36
2. Развитие цепи	$X\cdot + CH_4 \rightarrow CH_3\cdot + HX$	−33	+1	+16	+33
	$CH_3\cdot + X_2 \rightarrow CH_3X + X\cdot$	−71	−26	−24	−20
3. Обрыв цепи	$X\cdot + X\cdot \rightarrow X_2$	−37	−58	−46	−36
Общая энтальпия реакции	$CH_4 + X_2 \rightarrow CH_3X + HX$	−104	−25	−8	+13

слишком дорог и сложен в технологическом отношении. Фторпроизводные углеводородов составляют важный в практическом отношении класс соединений. Многие фторхлорпроизводные низших алканов под общим названием фреоны используются в качестве хладоагентов в различных холодильных установках, обеспечивая требуемый температурный режим в очень широком диапазоне температур. Фреоны широко используются также в качестве абсолютно инертных растворителей, особенно для реакций, протекающих при низкой температуре[1]. Самый важный из фреонов — CF_2Cl_2 — получил торговое название фреон-12; CCl_3F — фреон-11; $CClF_2CClF_2$ — фреон-114; CCl_2FCClF_2 — фреон-113; $CHClF_2$ — фреон-22. При пиролизе $CHClF_2$ (фреона-22) образуется тетрафторэтилен $CF_2{=}CF_2$, при полимеризации которого получается полимер фторпласт-4 (тефлон) — исключительно важный и абсолютно инертный полимерный материал.

Перфторалканы использовались для разделения изотопов урана-235 и урана-238 в виде летучих гексафторидов $^{235}UF_6$ и $^{238}UF_6$. Гексафториды урана разделяют, используя небольшую разницу в скоростях их диффузии через мембраны. Гексафториды урана обладают очень высокой коррозионной способностью. Поэтому мембраны, смазочные масла и теплоносители должны обладать высокой коррозионной стойкостью. Пригодными для этой цели оказались только фторсодержащие полимеры и перфторалканы. Перфторалканы получают фторированием алканов под действием фторида кобальта (III). Через слой CoF_3 пропускают пары алкана, при этом образуются перфторалкан и фторид кобальта (II):

$$C_nH_{2n+2} + CoF_3 \xrightarrow{t^\circ} C_nF_{2n+2} + HF + CoF_2.$$

[1] В настоящее время от использования фреонов постепенно отказываются, так как они очень летучи и накапливаются в верхних слоях атмосферы. Это, по-видимому, способствует образованию «озонных дыр».

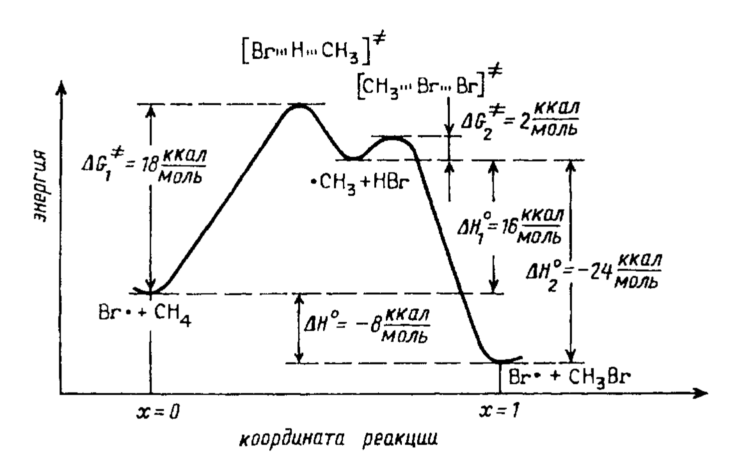


Рис. 4.6. Энергетическая диаграмма свободнорадикального бромирования метана

Фторид кобальта (III) регенерируют, пропуская через CoF_2 ток фтора.

Бромирование метана менее экзотермично, чем хлорирование. Первая стадия развития цепи характеризуется высоким эндотермическим эффектом: ΔH_1° = +16 ккал/моль (при хлорировании ΔH_1° = +1 ккал/моль). Это означает, что свободная энергия активации $\Delta G_1^{\neq}$ для данной стадии бромирования метана должна быть намного выше, чем для хлорирования. Действительно, $\Delta G_1^{\neq}$ для первой стадии развития цепи (18 ккал/моль; рис. 4.6) при бромировании намного превышает $\Delta G_1^{\neq}$ для хлорирования (4 ккал/моль). Тепловые эффекты второй стадии развития цепи при бромировании (−24 ккал/моль) и при хлорировании (−26 ккал/моль) весьма близки, и энергии активации $\Delta G_2^{\neq}$ для обоих процессов тоже очень мало различаются. Значительно более высокое значение $\Delta G_1^{\neq}$ для бромирования указывает на то, что бромирование метана протекает с меньшей скоростью, чем хлорирование.

Йодирование метана идет с ничтожно малой скоростью даже при 300–500°С и поэтому практически неосуществимо. Чрезвычайно низкая скорость йодирования определяется высокой энергией активации первой стадии развития этой цепи: $\Delta G_1^{\neq}$ = 34 ккал/моль. Такое высокое значение $\Delta G_1^{\neq}$ не удивительно, поскольку первая стадия роста цепи йодирования сильно эндотермична (ΔH_1° = +33 ккал/моль). Поэтому концентрация атомов йода, обладающих энергией, необходимой для преодоления первого энергетического барьера, ничтожно мала даже при 300°С. При более

высоких температурах образующийся HI легко восстанавливает CH_3I обратно до CH_4 и I_2.

Сопоставление значений энтальпии для каждой стадии галогенирования метана, а также сопоставление значений энергии активации $\Delta G_1^{\neq}$ и $\Delta G_2^{\neq}$ обеих стадий развития цепи приводят к выводу, что скорость всего процесса определяется скоростью первой стадии роста цепи, имеющей наиболее высокое значение $\Delta G_1^{\neq}$. Этот вывод остается в силе для любого галогена и любого алкана.

Приведенные в этом разделе данные по энтальпиям реакции и энергиям активации галогенирования метана выявляют определенно выраженную закономерность: чем выше положительная энтальпия каждого процесса, тем выше его энергия активации. Этот важный вывод может быть расширен и для многих других гомолитических реакций в газовой фазе или в неполярной среде, что позволяет прогнозировать скорость такого рода реакций только на основании теплового эффекта реакции.

4.4.3. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГОМОЛОГОВ МЕТАНА

Механизм галогенирования гомологов метана также является цепным радикальным и мало отличается от механизма галогенирования самого метана, однако при галогенировании пропана, бутана и других алканов всегда образуется смесь не только продуктов полигалогенирования, но и смесь изомерных продуктов замещения одного атома водорода на галоген. Самыми слабыми связями с наименьшей энергией являются в алканах связи С—С, а не связи С—Н. Тем не менее радикальные реакции замещения в алканах приводят почти исключительно к разрыву связи С—Н. Это обусловлено тем, что углеродные цепи в алканах пространственно блокированы связями С—Н, поэтому атакующий атом или радикал образует новую связь с атомом водорода, а не углерода. Атаку по углероду, таким образом, затрудняют пространственные препятствия. Но это не означает, что абсолютно все реагенты всегда атакуют алканы по связи С—Н. В реакциях с ионными реагентами (см. разд. 4.4.10) главную роль играют полярные, а не пространственные эффекты.

В пропане не все атомы водорода эквивалентны. Шесть из них принадлежат двум первичным атомам углерода, а два других — вторичному атому углерода. На основании чистой статистики при монохлорировании пропана следовало бы ожидать распределение изомерных 1-хлорпропана и 2-хлорпропана в соотношении 3 : 1. Действительно, при 500°С соотношение этих продуктов близко к 3 : 1. Однако при более низких температурах наблюдается иное соотношение изомеров. Так, например, в растворе в неполярном CCl_4

при хлорировании пропана при 25°С, инициируемом облучением, образуется смесь 43% 1-хлорпропана и 57% 2-хлорпропана:

$$CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[CCl_4,\,25°C]{h\nu} \underset{(43\%)}{CH_3CH_2CH_2Cl} + \underset{(57\%)}{CH_3CH(Cl)CH_3}.$$

Это означает, что избирательность замещения под действием атомарного хлора растет при понижении температуры. Энергия связи С—Н для вторичного атома углерода CH_2-группы пропана на 3 ккал/моль ниже, чем энергия С—Н-связи для первичного атома углерода CH_3-группы. Поэтому замещение при вторичном углеродном атоме идет с более высокой скоростью, чем при первичном. Но в пропане имеется шесть равноценных атомов водорода при двух первичных атомах углерода и только два атома водорода при вторичном углероде. Относительная реакционная способность двух различных С—Н-связей может быть выражена следующим образом:

$$\frac{\text{вторичный}}{\text{первичный}} = \frac{57:2}{43:6} = 4:1.$$

В тех же условиях 2-метилпропан образует 36% 2-хлор-2-метилпропана (*трет*-бутилхлорида) и 64% 1-хлор-2-метилпропана:

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[CCl_4,\,25°C]{h\nu} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-CH_3\ (36\%) +$$

$$+ CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H-CH_2-Cl\ (64\%).$$

Это соответствует реакционной способности третичной С—Н-связи относительно первичной С—Н-связи как 5 : 1:

$$\frac{\text{третичный}}{\text{первичный}} = \frac{36:1}{64:9} = 5:1.$$

Таким образом, реакционная способность атомов водорода при различных типах атомов углерода уменьшается в ряду третичный > вторичный > первичный и селективность хлорирования заметно зависит от температуры (табл. 4.5).

Суть реакции между радикалом или атомом и алканом состоит в том, что в ней участвует однократно (одноэлектронно) занятая молекулярная орбиталь (ОЗМО) радикала или атома. ОЗМО может или отдавать или принимать один электрон, т. е. в реакцию может вовлекаться как НСМО, так и ВЗМО алкана.

Таблица 4.5

Зависимость селективности свободнорадикального хлорирования алканов от температуры

Температура, °C	Водород при первичном углероде в CH_3-группе	Водород при вторичном углероде в CH_2-группе	Водород при третичном углероде в C−H-группе
200	1	3,9	5,1
300	1	3,3	4,4
600	1	1	1

Рассмотрим для примера взаимодействие атома хлора с метаном (рис. 4.7). В этом случае энергетические уровни ОЗМО атома хлора и ВЗМО метана ближе, чем энергетические уровни ОЗМО и НСМО, и возмущение между ОЗМО и ВЗМО будет главным.

В пропане (и других линейных алканах) ВЗМО находится в основном на атомах углерода (рис. 4.8) и подход к этой ВЗМО типа σ_{C-C} пространственно затруднен (иначе бы при хлорировании разрывались связи C−C). Значит, реакция пропана с атомом хлора не может идти путем взаимодействия ВЗМО (C_3H_8)−ОЗМО(Cl). Взаимодействие ОЗМО−НСМО имело бы высокую энергию активации, так как эти орбитали сильно различаются по энергии. Однако в пропане немного ниже ВЗМО лежат две почти вырожденные орбитали, в которых высшая электронная плотность находится у атомов водорода, связанных с центральным атомом углерода. Следовательно, атака атомом хлора с точки зрения теории МО должна происходить по атомам водорода в положении 2. Это согласуется с выводами, основанными на рассмотрении энергии связей C_1−H и C_2−H в пропане (см. выше).

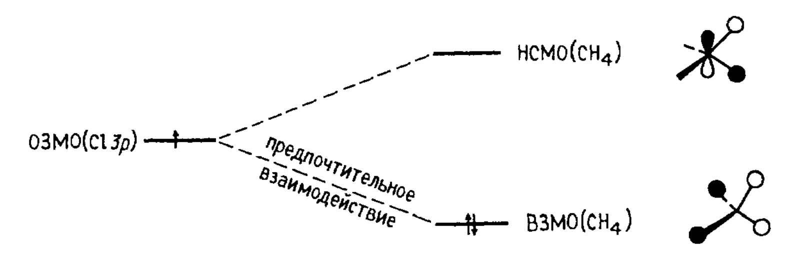


Рис. 4.7. Схема, иллюстрирующая предпочтительное взаимодействие ОЗМО атома хлора с ВЗМО метана. Метан имеет три вырожденные ВЗМО и НСМО (рис. 1.17). Для простоты здесь приведены эскизы лишь для одной из трех ВЗМО и НСМО

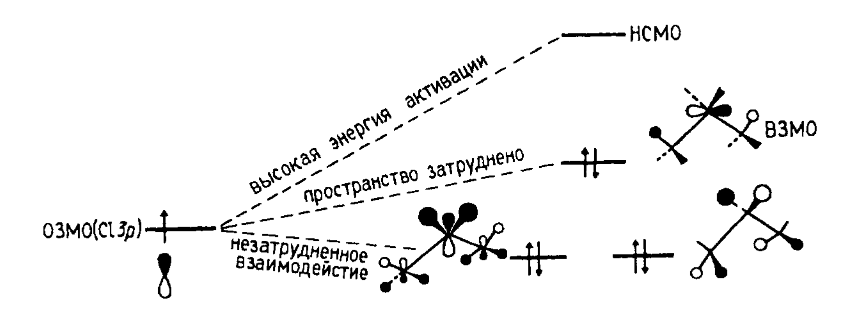


Рис. 4.8. Объяснение предпочтительного отщепления водорода от центрального атома пропана

Селективность свободнорадикального хлорирования алканов в целом невысока, и этот метод чрезвычайно редко применяется в лабораторных условиях для получения индивидуальных алкилгалогенидов, но он применяется в промышленности для получения смеси алкилгалогенидов, а из них — смеси спиртов. Исключение составляет хлорирование углеводородов при котором невозможно образование изомерных продуктов, например:

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3-C(CH_3)_2-CH_2Cl + HCl$$

$$C_6H_{12} + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_{11}Cl + HCl \text{ (выход 57\%)}$$

Бромирование алканов — намного более селективный процесс, чем хлорирование. Так, например, при бромировании *н*-пропана в газовой фазе при 150°С получается 97% 2-бромпропана и только 3% 1-бромпропана:

$$CH_3CH_2CH_3 + Br_2 \xrightarrow{150°C;\, h\nu} CH_3CH_2CH_2Br\ (3\%) +$$
$$+ CH_3CH(Br)CH_3\ (97\%).$$

Тепловой эффект для первой стадии развития цепи двух этих конкурирующих процессов достаточно сильно различается:

$$CH_3CH_2CH_3 + Br\cdot \rightarrow \underset{\text{н-пропил (первичный радикал)}}{CH_3CH_2CH_2\cdot} + HBr + \Delta H°,\quad \Delta H° = +10{,}5\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}};$$

$$CH_3CH_2CH_3 + Br\cdot \rightarrow \underset{\text{изо-пропил (вторичный радикал)}}{CH_3\dot{C}HCH_3} + HBr + \Delta H°,\quad \Delta H° = +6\ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

Высокая селективность при бромировании алканов проявляется особенно явно в том случае, когда атом водорода находится при третичном атоме углерода. Так, например, 2,2,3-триметилбутан при бромировании дает более 97% третичного алкилгалогенида, несмотря на то что на один атом водорода при третичном углероде приходится пятнадцать атомов водорода при первичных атомах углерода:

$$(CH_3)_3C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}{-}CH_3 + Br_2 \xrightarrow[CCl_4]{h\nu} (CH_3)_3C{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3 \ (97\%).$$

Селективность бромирования алканов при 200°C составляет 1 для CH_3-группы; 90–100 — для вторичной CH_2-группы и 1600 — для третичной CH-группы.

В реакциях свободнорадикального хлорирования и бромирования алканов реализуется общая для органических реакций закономерность: более активный агент (Cl·) менее селективен, а менее активный реагент (Br·) более селективен.

Более высокую избирательность атома брома по сравнению с атомом хлора можно объяснить с помощью постулата Хэммонда (см. гл. 3, разд. 3.4.5). Первая стадия развития цепи при хлорировании пропана экзотермична ($\Delta H° = -5$ ккал/моль), тогда как первая стадия развития цепи при бромировании пропана эндотермична ($\Delta H° = +10$ ккал/моль). Следовательно, энергия активации для бромирования должна быть выше, чем для хлорирования. Согласно постулату Хэммонда, для эндотермического процесса переходное состояние по энергии и структуре подобно продуктам реакции, в экзотермическом процессе переходное состояние по структуре напоминает исходные реагенты. Сходство переходного состояния эндотермической реакции с продуктами должно включать в себя энергетическое различие в термодинамической стабильности продуктов реакции, откуда следует, что эндотермические реакции более селективны.

На рис. 4.9 приведены переходные состояния для бромирования и хлорирования пропана в положения 1 и 2. В более позднем переходном состоянии бромирования связь C—H *почти полностью* расщеплена с образованием свободного алкильного радикала. В отличие от этого в переходном состоянии хлорирования связь C—H расщеплена только в очень малой степени.

В эндотермическом бромировании, где переходное состояние подобно радикальному продукту, разница в энергиях активации бромирования пропана в положения 1 и 2 составляет 2,5 ккал/моль,

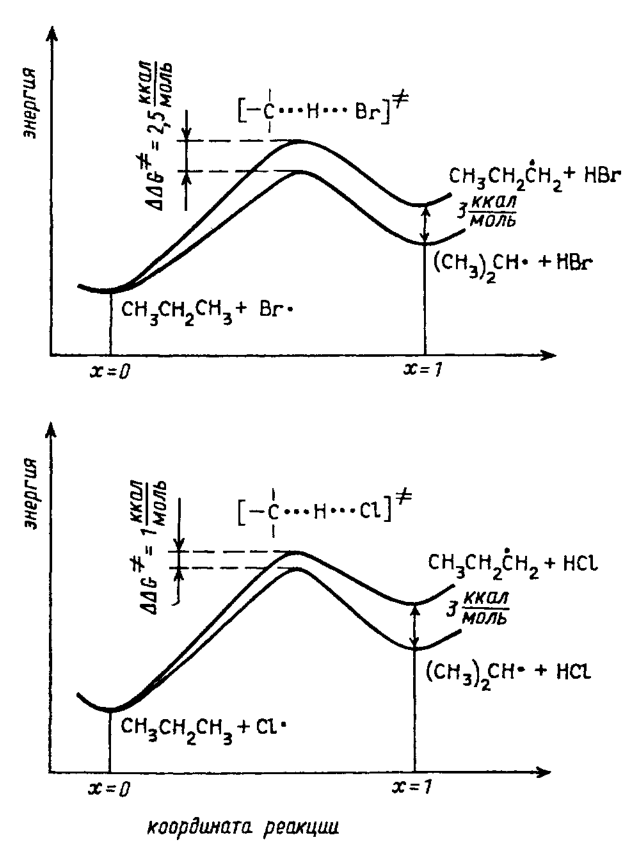


Рис. 4.9. Энергетические диаграммы бромирования (вверху) и хлорирования (внизу) пропана по первичному и вторичному атомам углерода

что соответствует различию в энергии между пропильным и изопропильным радикалами, равному 3 ккал/моль. В экзотермичном хлорировании разница в энергиях активации составляет величину лишь около 1 ккал/моль, которая сильно отличается от разницы в энергиях первичного и вторичного радикала. Таким образом, постулат Хэммонда на качественном уровне правильно предсказывает более высокую селективность менее активного реагента в эндотермическом процессе.

4.4.4. СТАБИЛЬНОСТЬ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

При рассмотрении селективности галогенирования алканов в предыдущем разделе было установлено, что для всех галогенов скорость замещения водорода у углеродного атома понижается

в ряду третичный > вторичный > первичный, который прямо противоположен ряду энергий С—Н-связи в алканах (табл. 4.6);

$$\mathrm{RH} \rightarrow \mathrm{R}\cdot + \cdot\mathrm{H} + \Delta H^{\circ}.$$

При сравнении энергий первичной и вторичной связей С—Н в пропане видно, что они различаются на 3 ккал/моль. Поскольку исходное соединение и один из радикалов Н· одни и те же, эта разница отражает только различие в стабильности первичного и вторичного радикалов. Подобное же различие в энергии диссоциации изобутана $(CH_3)_3CH$ на $(CH_3)_2CH-\dot{C}H_2$ и Н· (98 ккал/моль) и его же диссоциации на $(CH_3)_3C\cdot$ и Н· (92 ккал/моль) отражает различие в стабильности первичного и третичного радикалов. На основании этих данных можно составить ряд относительной стабильности алкильных радикалов: третичный > вторичный > первичный. Еще более высокой стабильностью обладают аллильный и бензильный радикалы, тогда как фенильный и винильный радикалы менее стабильны, чем метилрадикал:

$$C_6H_5\dot{C}H_2 \sim CH_2{=}CH\dot{C}H_2 > (CH_3)_3\dot{C} > (CH_3)_2\dot{C}H >$$

$$> CH_3CH_2\dot{C}H_2 \sim CH_3\dot{C}H_2 > \dot{C}H_3 > CH_2{=}\dot{C}H > C_6H_5\cdot.$$

Изменение в стабильности алкильных радикалов обычно связывают с совместным действием двух эффектов — гиперконъюгации и стерического. Гиперконъюгация как внутримолекулярное возмущение подробно описана в главе 2 на примере этильного катиона. Совершенно аналогично можно рассматривать стабилизацию радикального центра соседними метильными группами; например, бóльшая стабильность этильного радикала по сравнению с метильным обусловлена взаимодействием групповой орбитали Ψ двух связей С—Н с $2p_z$-орбиталью, несущей неспаренный электрон. Гиперконъюгацию в радикале можно считать внутримолекулярным взаимодействием ОЗМО радикального центра с ВЗМО заместителей у радикального центра, которое приводит к делокализации неспаренного электрона.

При увеличении числа метильных заместителей у радикального углеродного центра увеличивается число связей С—Н в β-положениях, и, следовательно, степень делокализации возрастает.

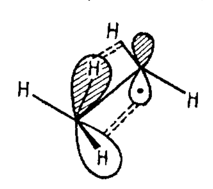


Таблица 4.6

Энергии гомолитической диссоциации некоторых алканов и других соединений

Связь	ΔH°, ккал/моль	Связь	ΔH°, ккал/моль
$H-H$	104	$CH_2{=}CHCH_2-Cl$	69
$H-F$	136	C_6H_5-H	110
$H-Cl$	103	C_6H_5-F	125
$H-Br$	88	C_6H_5-Cl	97
$H-I$	71	$C_6H_5CH_2-Br$	82
$F-F$	38	$C_6H_5CH_2-H$	85
$Cl-Cl$	58	$C_6H_5CH_2-Cl$	70
$Br-Br$	46	$HC{\equiv}C-H$	125
$I-I$	36	$CH_3CH_2CH_2-H$	98
H_3C-H	104	$CH_3CH_2-CH_3$	85
H_3C-F	109	CH_3-CH_3	88
H_3C-Cl	84	$C_2H_5-CH_3$	85
H_3C-Br	70	$(CH_3)_2CH-CH_3$	84
H_3C-I	56	$(CH_3)_3C-CH_3$	81
H_3C-OH	91	$CH_2{=}CH-CH_3$	97
H_3C-SH	70	$CH_2{=}CHCH_2-CH_3$	74
H_3C-NH_2	80	$C_6H_5-CH_3$	102
H_5C_2-H	98	$C_6H_5CH_2-CH_3$	72
H_5C_2-Cl	81	$CH_3\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-H$	86
H_5C_2-Br	68	$HO-H$	119
H_5C_2-I	53	$HO-OH$	51
H_5C_2-OH	91	CH_3O-H	102
$(CH_3)_2CH-H$	95	CH_3S-H	88
$(CH_3)_2CH-Cl$	80	C_2H_5O-H	103
$(CH_3)_2CH-Br$	68	$CH_3\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$	77
$(CH_3)_2CH-OH$	91	$CH_3CH_2O-CH_3$	81
$(CH_3)_2CH-I$	53	NH_2-H	107
$(CH_3)_3C-H$	91	$H-CN$	130
$(CH_3)_3C-Cl$	79		
$(CH_3)_3C-Br$	65		
$(CH_3)_3C-I$	50		
$CH_2{=}CH-H$	108		
$CH_2{=}CH-Cl$	88		
CH_2-CHCH_2-H	87		

Если с радикальным центром связан заместитель, обладающий мезомерным эффектом, то стабильность алкильного радикала в заметной степени возрастает. При этом радикал стабилизируется как сильными π-донорными (например, $-NH_2$), так и сильными π-акцепторными (например, $-BH_2$) группами, а также заместителями, облегчающими делокализацию неспаренного электрона (например, $-CH{=}CH_2$) в аллильном радикале. Например, неэмпирический расчет энергии стабилизации метильного радикала при замене одного атома водорода на заместитель X дает следующие результаты:

X в XCH_2	H	H_2B	CH_3	NH_2	$CH{=}CH_2$	$C{\equiv}CH$	$C{\equiv}N$	Cl
Относительная энергия стабилизации, ккал/моль	0	11	2	10	21	15	11	3

Как видно, замещение атома водорода в радикале CH_3 на любую группу приводит к стабилизации радикала, иногда небольшой ($X{=}CH_3$, Cl), но иногда очень заметной ($X{=}CH{=}CH_2$).

На стабильность алкильных радикалов влияют также пространственные факторы. Простые алкильные радикалы являются почти плоскими частицами, в которых неспаренный электрон занимает почти негибридизованную *p*-орбиталь. Например, в *трет*-бутильном радикале метильные группы отклоняются от плоскости всего на 20°. Следовательно, пространственное отталкивание между заполненными электронными оболочками трех метильных групп в изобутане будет в значительной степени ослабляться при диссоциации связи C−H:

(почти плоский)

Если в качестве меры стабильности алкильного радикала мы выберем энергию диссоциации связи C−H в алканах, то указанный пространственный эффект будет дополнительно к гиперконъюгации стабилизировать *трет*-бутильный радикал по сравнению с метильным.

4.4.5. СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЕ АЛКАНОВ

Важной в практическом отношении реакцией является сульфохлорирование алканов. При взаимодействии алкана с хлором

и сернистым ангидридом при облучении происходит замещение водорода на хлорсульфонильную группу:

$$RH + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} R{-}S(=O)_2{-}Cl + HCl.$$

алкансульфохлорид

Эта реакция также протекает по цепному радикальному механизму:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot \quad \text{инициирование}$$

$$\left.\begin{aligned} &RH + Cl\cdot \rightarrow R\cdot + HCl \\ &R\cdot + SO_2 \rightarrow RS(=O)_2\cdot \\ &RS(=O)_2\cdot + Cl_2 \rightarrow RS(=O)_2Cl + Cl\cdot \end{aligned}\right\} \text{развитие цепи}$$

Легко заметить, что помимо RSO_2Cl в этой реакции должны получаться и хлорпроизводные в результате цепного процесса хлорирования. Ключевой стадией для обоих конкурирующих процессов хлорирования и сульфохлорирования является взаимодействие алкилрадикала с хлором или SO_2:

$$R\cdot + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl\cdot,$$

$$R\cdot + SO_2 \rightarrow RSO_2\cdot.$$

Чтобы подавить реакцию хлорирования, сульфохлорирование алканов проводят при большом избытке SO_2, который выполняет роль «перехватчика» алкил-радикала с развитием новой радикальной цепи. Селективность этого процесса невелика и подобна селективности при радикальном хлорировании. Из пропана образуются примерно в равных количествах оба возможных изомера:

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[h\nu,\,50^\circ C]{SO_2 + Cl_2} CH_3CH_2CH_2SO_2Cl\ (48\%) +$$

$$+ CH_3CH(SO_2Cl)CH_3\ (52\%).$$

Алкансульфохлориды представляют собой хлорангидриды алкансульфокислот $R{-}SO_3H$. Они легко гидролизуются до сульфокислот, которые относятся к очень сильным кислотам. Их натриевые соли образуются при взаимодействии RSO_2Cl с водным раствором гидроксида натрия или соды:

$$RSO_2Cl + 2NaOH \rightarrow RSO_3^{\ominus}Na^{\oplus} + NaCl + H_2O.$$

При соответствующих размерах алкильных групп они проявляют свойства типичного поверхностно-активного вещества и поэтому чрезвычайно широко используются в качестве детергентов. Алкильная группа придает этим солям липофильные свойства, а ионная сульфонатная группа $SO_3^{\ominus}$ — гидрофильные свойства. У солей с алкильной группой, содержащей 8–16 атомов углерода, липофильные и гидрофильные свойства сбалансированы таким образом, что они эмульгируют в воде жиры и масла. Синтетические детергенты получают в промышленности в огромных количествах сульфохлорированием керосиновой фракции нефти без разделения на компоненты. Главный недостаток этого метода — загрязнение окружающей среды (водоемов, рек, озер, морей) детергентами, применяющимися при флотации и в бытовых условиях. Бактерии разлагают соли алкансульфокислот с неразветвленной углеродной цепью, но они неэффективны при деструкции алкансульфокислот с разветвленной цепью. Важнейшая проблема состоит в использовании современной технологии, основанной на использовании смеси *н*-алканов.

4.4.6. ПАРОФАЗНОЕ НИТРОВАНИЕ

Двуокись азота $\cdot NO_2$ представляет собой относительно стабильный неорганический свободный радикал, димеризующийся в тетраокись азота N_2O_4 только при температуре ниже 150°С. Двуокись азота может играть ту же роль в радикальном замещении водорода в алканах, что и атом галогена. Более высокая стабильность радикала $\cdot NO_2$ по сравнению с атомарным галогеном определяет меньшую реакционную способность двуокиси азота в радикальных реакциях. Функциональная $\cdot NO_2$-группа в органической химии называется *нитрогруппой*, а сам процесс замещения водорода на нитрогруппу — *реакцией нитрования.* Нитрование алканов под действием разбавленной 10–20%-й азотной кислоты при нагревании до 150°С в ампулах впервые было выполнено М. И. Коноваловым в 1888 г. При нитровании *н*-гексана в этих условиях образуется 2-нитрогексан с выходом 63%. Дальнейшее развитие этот метод получил в так называемом парофазном нитровании алканов (Хасс, 1936 г.). При пропускании смеси паров двух молей алкана и одного моля концентрированной азотной кислоты через тонкие трубки реактора при 420–450°С этан, пропан, *н*-бутан и изобутан образуют сложные смеси нитроалканов, содержащие также соединения с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде. Из этана получается смесь, содержащая 90% нитроэтана и 10% нитрометана. При нитровании пропана получается с общим выходом 21% смесь

нитроалканов следующего состава:

$$CH_3CH_2CH_3 + HONO_2 \xrightarrow{420°C} \underset{(32\%)}{CH_3CH_2CH_2NO_2} +$$

$$+ \underset{(33\%)}{CH_3CH(NO_2)CH_3} + \underset{(26\%)}{CH_3CH_2NO_2} + \underset{(9\%)}{CH_3NO_2}.$$

Таким образом, при парофазном нитровании рвутся связи не только С−Н, но и С−С, т. е. нитрование сопровождается крекингом углеводородов. Нитрование метана азотной кислотой включает следующие стадии:

$$CH_4 + \cdot NO_2 \rightarrow HNO_2 + CH_3\cdot;$$

$$HNO_2 + HNO_3 \rightarrow H_2O + 2\cdot NO_2;$$

$$\cdot CH_3 + \cdot NO_2 \rightarrow CH_3NO_2.$$

Так как концентрация стабильного в этих условиях радикала $\cdot NO_2$ достаточно высока, он быстро реагирует с метильным радикалом, что обеспечивает предельно низкую концентрацию радикала $CH_3\cdot$ и исключает развитие побочных радикальных цепей. Двуокись азота, таким образом, играет роль перехватчика метильного радикала. Механизм парофазного нитрования отличается от механизма галогенирования высокой концентрацией радикальной частицы $\cdot NO_2$. В настоящее время в качестве нитрующего агента используют двуокись азота при 450°С.

4.4.7. КРЕКИНГ АЛКАНОВ

При нагревании выше 500°С алканы подвергаются пиролитическому разложению с образованием сложной смеси продуктов, состав и соотношение которых зависят от температуры и времени реакции. При пиролизе происходит расщепление углерод-углеродных связей с образованием алкильных радикалов. Энергии углерод-углеродных связей в алканах близки по величине для первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода

Таблица 4.7

Энергии углерод-углеродной связи в алканах

Углеводород	Тип связи С−С	$\Delta H°$, ккал/моль
CH_3-CH_3	первичный—первичный	88
$CH_3CH_2CH_2-CH_3$	первичный—вторичный	85
$CH_3CH_2-CH_2CH_3$	вторичный—вторичный	82
$(CH_3)_2CH-CH_3$	первичный—третичный	84
$(CH_3)_3C-CH_3$	первичный—четвертичный	81

(табл. 4.7) и в жестких условиях пиролиза расщепление любой связи CH_2-CH_2 в нормальных алканах равновероятно.

Для разветвленных углеводородов преимущественно происходит разрыв связи у третичного или четвертичного атома углерода.

Для свободных алкильных радикалов характерны два основных типа превращения: рекомбинация и диспропорционирование. Так, например, при пиролизе *н*-бутана первоначально образуются метильный, этильный и пропильный радикалы:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{600\,^{\circ}C} CH_3\cdot + CH_3CH_2CH_2\cdot$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{600\,^{\circ}C} CH_3CH_2\cdot + CH_3CH_2\cdot$$

Рекомбинация этих радикалов приводит к образованию смеси этана, пропана, бутана, пентана и гексана, которые подвергаются повторному расщеплению. При нагревании выше 600°C рекомбинация радикалов, по-видимому, не играет существенной роли и основным направлением дальнейшего превращения радикалов оказывается диспропорционирование. Существуют два основных типа диспропорционирования свободных алкильных радикалов. В одном из них радикал отщепляет атом водорода от исходного алкана или алкана, образующегося в результате рекомбинации радикалов:

$$RCH_2CH_2CH_2\cdot + RCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2R \rightarrow$$

$$\rightarrow RCH_2CH_2CH_3 + RCH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}HCH_2R.$$

Это превращение получило название ***реакции переноса радикальной цепи***. Другой тип диспропорционирования алкильных радикалов называется ***β-расщеплением*** (***β-распадом***). В результате β-распада получается алкен и новый радикал с неспаренным электроном на β-углеродном атоме по отношению к положению неспаренного электрона в исходном радикале. Далее этот процесс может повторяться до тех пор, пока в результате β-распада не получится метильный радикал и этилен:

$$RCH_2CH_2\overset{\beta}{C}H_2 \,\vdots\, \overset{\alpha}{C}H_2\dot{C}HCH_2R \xrightarrow{\beta\text{-распад}}$$

$$\rightarrow R\overset{\beta}{C}H_2 \,\vdots\, \overset{\alpha}{C}H_2CH_2\cdot + CH_2{=}CHCH_2R$$

$$\downarrow \beta\text{-распад}$$

$$CH_2{=}CH_2 + RCH_2\cdot \rightarrow \text{и т. д.}$$

Метильный радикал в конечном итоге дает метан в результате переноса радикальной цепи. Последовательность протекающих при этом превращений легко проследить на модельной реакции пиролиза *н*-нонана. Как и для других алканов, первоначально в результате гомолитического расщепления С–С-связи образуются алкильные радикалы, например:

$$н\text{-}C_9H_{20} \xrightarrow{t^\circ} C_3H_7 \cdot + C_6H_{13} \cdot .$$

Эти радикалы далее подвергаются β-распаду с разрывом углерод-углеродной связи:

$$CH_3CH_2CH_2\cdot \rightarrow CH_3 \cdot + CH_2{=}CH_2;$$
$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\cdot \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2 \cdot + CH_2{=}CH_2;$$
$$CH_3CH_2CH_2CH_2\cdot \rightarrow CH_3CH_2 \cdot + CH_2{=}CH_2;$$
$$CH_3CH_2\cdot \rightarrow H \cdot + CH_2{=}CH_2.$$

Большая часть алкильных радикалов возникает не при гомолизе С–С-связи в алкане, а в результате отщепления от него атома водорода с помощью метильного радикала. Эти реакции носят название *переноса цепи:*

$$C_9H_{20} + CH_3\cdot \rightarrow CH_4 + CH_3(CH_2)_6\dot{C}HCH_3\cdot;$$

$$CH_3(CH_2)_6\dot{C}HCH_3 \xrightarrow{\beta\text{-распад}} CH_3CH{=}CH_2 + CH_3(CH_2)_4CH_2\cdot;$$

$$CH_3(CH_2)_4CH_2\cdot \xrightarrow{\beta\text{-распад}} H \cdot + 3CH_2{=}CH_2.$$

Атом водорода или метильный радикал, образующиеся а результате серии последовательных процессов β-распада, отщепляют атом водорода от новой молекулы алкана, непрерывно возобновляя развитие радикальной цепи. В зависимости от внешних условий (температуры и времени контакта с нагретой поверхностью) при пиролизе алканов образуется сложная смесь либо жидких, либо газообразных углеводородов. Реакции β-распада алкильных радикалов характеризуются более высокой энергией активации по сравнению с конкурирующими процессами рекомбинации и переноса радикальной цепи. Поэтому скорость β-распада с ростом температуры возрастает быстрее, чем для других конкурирующих реакций. При 400–500°С и при малом времени выдержки в продуктах пиролиза преобладают жидкие углеводороды. Однако при 750–900°С и длительном контакте с нагретой поверхностью преобладают процессы β-распада, приводящие к образованию сложной смеси газообразных углеводородов: этилена, пропилена, бутенов, метана

и др. В качестве типичного примера приведем распределение продуктов при пиролизе *н*-гексана при 700–900°С:

$$н\text{-}C_6H_{14} \xrightarrow{700-900°C} \underset{(15\%)}{CH_4} + \underset{(40\%)}{CH_2{=}CH_2} +$$

$$+ \underset{(20\%)}{CH_3CH{=}CH_2} + \underset{(25\%)}{\text{другие углеводороды.}}$$

В 1930–1950 гг. пиролиз высших алканов широко использовался в промышленности для получения сложной смеси алканов и алкенов, содержащих от пяти до десяти атомов углерода. Он получил название «*термический крекинг*». С помощью термического крекинга удавалось увеличить количество бензиновой фракции за счет расщепления алканов, содержащихся в керосиновой фракции ($C_{10}-C_{15}$) и фракции солярового масла ($C_{12}-C_{20}$). Однако октановое число бензина, полученного при термическом крекинге, не превышает 65, что не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к двигателям внутреннего сгорания современного автомобиля. В настоящее время термический крекинг полностью вытеснен в промышленности каталитическим крекингом. Каталитический крекинг проводят в газовой фазе при более низких температурах — 400–450°С и низком давлении — 10–15 атм на алюмосиликатном катализаторе (87% SiO_2 и 13% Al_2O_3), который непрерывно регенерируется сжиганием образующегося на нем кокса в токе воздуха. При каталитическом крекинге в полученном бензине резко возрастает содержание алканов с разветвленной структурой. Кроме того, он содержит значительное количество ароматических углеводородов, образующихся в результате циклизации и дегидрирования алканов и циклоалканов (см. гл. 24). Таким образом, каталитические методы переработки нефти полностью отвечают повышенным требованиям, предъявляемым к высокооктановому топливу. Поэтому в производстве бензина эти методы вытеснили старые термические методы переработки нефти.

Термические методы переработки бензиновой и керосиновой фракций нефти сохранили свое значение и используются в промышленности исключительно с целью получения этилена и пропилена (см. гл. 28). Этилен и пропилен в огромном количестве используются в качестве мономеров при производстве полиэтилена и полипропилена.

4.4.8. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АЛКАНОВ

В ограниченном масштабе в промышленности используют окисление высших парафинов кислородом воздуха при 100–150°С в присутствии ацетата марганца как катализатора. Окисление происходит

при продувании тока воздуха через расплавленный парафин, содержащий соль марганца. В результате разрыва углерод-углеродной связи образуется сложная смесь кислот с нормальной цепью:

$$RCH_2CH_2R' \xrightarrow[(CH_3COO)_2Mn;\ 100-150°C]{O_2} RCOOH + R'COOH.$$

Кислоты отделяют от непрореагировавшего парафина растворением в водной щелочи с последующей нейтрализацией минеральной кислотой. Разновидностью этого метода является один из промышленных способов получения уксусной кислоты окислительной деструкцией *н*-бутана:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + O_2 \xrightarrow[170-180°C;\ 50\,атм]{(CH_3COO)_3Co} CH_3COOH+$$
$$+CH_3COOH\ (50\%).$$

4.4.9. ИДЕНТИФИКАЦИЯ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Прямое доказательство существования свободных алкильных радикалов — нестабильных интермедиатов с трехвалентным атомом углерода — было получено в 1929 г. в изящных опытах Панета и Хофдица. Поток азота или водорода, насыщенный парами тетраметилсвинца, пропускался через кварцевую трубку в проточной системе и остаточном давлении 1–2 мм рт. ст. На определенном участке трубку нагревают до 500–600°С, при этом металлорганическое соединение разлагается и на стенках трубки остается зеркальный налет свинца:

$$Pb(CH_3)_4 \rightarrow Pb + 4CH_3.$$

Затем трубка вновь нагревалась в зоне, расположенной ближе к входу газов, а зона свинцового зеркала оставалась холодной. При этом старое зеркало исчезает, а в зоне повторного разогрева образуется новое свинцовое зеркало. Продуктом термического разложения $Pb(CH_3)_4$ должен быть газ, способный реагировать с холодным металлическим свинцом. Экспериментально было установлено, что водород, азот, этилен, метан и этан не реагируют со свинцом. Следовательно, свинцовое зеркало взаимодействует со свободным метильным радикалом, вновь образуя тетраметилсвинец:

$$4 \cdot CH_3 + Pb \rightarrow Pb(CH_3)_4.$$

Этот вывод был затем подтвержден в других экспериментах, где вместо зеркала из свинца были использованы зеркала из цинка или сурьмы, а в качестве газа-носителя — водород, насыщенный парами

тетраметилсвинца. При этом после «снятия» металлического зеркала в продуктах реакции были обнаружены диметилцинк $Zn(CH_3)_2$ или триметилсурьма $Sb(CH_3)_3$, которые могут получиться только по реакции

$$2 \cdot CH_3 + Zn \rightarrow Zn(CH_3)_2;$$
$$3 \cdot CH_3 + Sb \rightarrow Sb(CH_3)_3.$$

Таким же способом из $Pb(C_2H_5)_4$ удалось идентифицировать радикал $\cdot C_2H_5$. В этих экспериментах по исчезновению металлических зеркал удалось определить полупериод существования метильного радикала, который составляет 0,005 с. В настоящее время наиболее эффективным методом генерации алкильных радикалов является облучение УФ-светом замороженного при очень низких температурах образца в аргонной матрице.

4.4.10. ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ АЛКАНОВ

Хотя наиболее характерной для алканов химической реакцией является отрыв атома водорода связи С—Н под действием радикальных агентов, в определенных условиях могут проходить реакции и с электронодефицитными, т. е. электрофильными реагентами, например с протоном, карбокатионами, содержащими трехвалентный углерод (простейший пример — ион CH_3^+), ионом нитрония (NO_2^+) и т. п. В этих реакциях затрагиваются не только СН-связи алканов, как в радикальных процессах, но и связи С—С между атомами углерода. Реакции алканов с протоном наблюдаются в суперкислых средах (гл. 3, разд. 3.3.4), из которых чаще всего используют фторсульфоновую кислоту FSO_3H или безводную фтористоводородную кислоту в смеси с кислотой Льюиса SbF_5. В результате равновесных реакций возникают комплексные кислоты (в правой части приведенных уравнений), обладающие огромной протонирующей способностью:

$$FSO_3H + SbF_5 \leftrightarrows H^+(SbF_5SO_3F)^-,$$
$$HF + SbF_5 \leftrightarrows H^+(SbF_6)^-.$$

Эти кислоты способны протонировать даже алканы. Для улучшения растворимости алканов в указанных суперкислотах последние применяют не в чистом виде, а в смеси, например, с жидкой двуокисью серы SO_2 или с SO_2ClF. Выбор именно таких растворителей диктуется очень жестким условием: растворитель должен обладать как можно более низкой основностью, чтобы не снижать

суперкислотность среды. В таких условиях алканы присоединяют протон, образуя ионы алкония, например:

$$\underset{\text{основание}}{CH_4} + \underset{\text{кислота}}{H^+(SbF_5SO_3F)^-} \rightleftharpoons \underset{\text{ион метония}}{CH_5^+(SbF_5SO_3F)^-}.$$

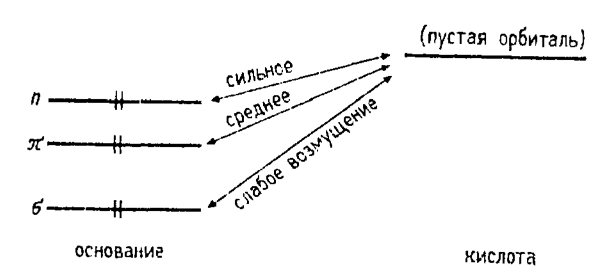
В главе 3 мы рассматривали основания, которые присоединяют протоны или другие кислоты Льюиса по неподеленной паре электроотрицательного элемента. Поскольку орбиталь, несущую неподеленную пару, принято обозначать как *n*-орбиталь, такие основания получили название *n-оснований* или *n-доноров электронов.* Алканы имеют электроны лишь на σ-связях, поэтому их следует считать σ-основаниями или σ-донорами. Существует еще и третий вид основности, характерный для олефинов, которые можно считать π-основаниями или π-донорами. Таким образом, доноры электронов можно классифицировать, как показано в табл. 4.8.

Таблица 4.8

Типы доноров электронов

n-Основания (*n*-доноры несвязывающих электронов)	π-Основания (π-доноры связывающих электронов)	σ-Основания (σ-доноры связывающих электронов)
Гетероатомы, например O, S, N, Hal	алкены	алканы
	алкины	простые связи всех типов
Карбанионы R^-:	арены	(C–H, C–C, H–H и т. д.)

Как правило, основность убывает в ряду: *n*-основания > π-основания > σ-основания. Это связано с рядом причин. Во-первых, *n*-орбитали (неподеленные пары) пространственно более доступны для взаимодействия с пустой орбиталью кислоты, чем π- и особенно σ-орбитали. Во-вторых, *n*-орбитали лежат выше π-орбиталей, и особенно σ-орбиталей, и поэтому возмущение, приводящее к образованию ковалентной связи при кислотно-основном взаимодействии, должно быть больше для *n*-орбиталей:



Отсюда следует, что алканы должны быть самыми слабыми из нейтральных органических оснований.

4.4.10.а. СТРОЕНИЕ ИОНА МЕТОНИЯ

Ион метония CH_5^+, который экспериментально наблюдался в масс-спектрах, имеет малосимметричное строение, так как при протонировании метана в реакции участвует главная доля гибридизованной sp^3-орбитали (фронтальная атака). Электрофил $H_в^+$ атакует места с повышенной электронной плотностью, т. е. между атомами С и Н, а не по задней доли орбитали, играющей относительно малую роль:

Расстояние Н—Н, согласно расчетам, почти в точности равно межпротонному расстоянию в молекуле водорода. Отсюда следует, что катион CH_5^+ можно рассматривать и как комплекс кислоты $CH_3^{\oplus}$ и σ-основания H_2. Этим объясняется факт легкого расщепления CH_5^+ на CH_3^+ и H_2. Вследствие указанного явления в ионе метония возможны перегруппировки «от связи к связи», которые обнаруживаются, например, при применении дейтериевой метки:

4.4.10.б. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ АЛКАНОВ

Пентакоординированные соединения углерода CH_5^+,

и другие, где E = D, H, R, NO_2, Hal — это ионы «неклассической» структуры, а трехкоординированные частицы R_3C^+ — это классические ионы, в которых связь между каждой парой соседних

атомов осуществляется парой электронов. Катионы первого типа называются *карбониевыми* ионами, а катионы второго типа — *карбениевыми* ионами, так как формально их можно рассматривать как протонированные карбены:

$$:CH_2 + H^+ \rightarrow CH_3^+ \text{ карбениевый ион.}$$

Ионы типа CH_3^+ можно называть также карбокатионами (так же, как и ионы типа CH_5^+), и ниже мы будем использовать это название. Следует заметить, что раньше термин «карбониевый ион» использовался для соединений трехвалентного углерода, так как тогда еще не были известны электрофильные реакции алканов.

К электрофильным реакциям алканов относятся катализируемые кислотами реакции изомеризации углеводородов, фрагментации, циклизации, а также электрофильное нитрование, галогенирование и некоторые другие реакции. В основе реакционной способности связей C—H или C—C в таких реакциях лежит их способность организовывать пентакоординированные карбониевые ионы. Последующее расщепление трехцентровой связи ведет к образованию трехвалентных карбокатионов (ионов карбения) и продуктов замещения (а также продуктов переноса водорода):

$$R_3C{-}H + E^{\oplus} \rightleftharpoons \left[R_3C \overset{H}{\underset{E}{\langle +}} \right]^{\neq} \begin{cases} \rightleftharpoons R_3C^{\oplus} + EH & \text{(перенос водорода)} \\ \rightleftharpoons R_3CE + H^{\oplus} & \text{(электрофильное замещение)} \end{cases}$$

$$R_3C{-}CR_3 + E^{\oplus} \rightleftharpoons \left[R_3C \overset{CR_3}{\underset{E}{\langle +}} \right]^{\neq} \rightleftharpoons R_3CE + R_3C^{\oplus} \quad \text{(электрофильное замещение)}$$

Переходное состояние является «треугольным», т. е. циклическим трехцентровым двухэлектронным. Это следует, во-перых, из предполагаемой структуры иона метония, а во-вторых, из простых молекулярно-орбитальных представлений.

Рассмотрим для простоты в качестве модели переходного состояния протонированную молекулу водорода H_3^+ в линейной, угловой или треугольной форме:

$$(H\cdots H\cdots H)^{\oplus} \qquad (H\cdot\cdot\overset{H}{\wedge}\cdot\cdot H)^{\oplus} \qquad H\overset{H}{\underset{\cdots\cdots}{\overset{\oplus}{\triangle}}}H$$

Угловая форма является промежуточной между линейной и треугольной, ее стабильность будет промежуточной, поэтому ограничимся рассмотрением лишь линейной и треугольной форм. Какая

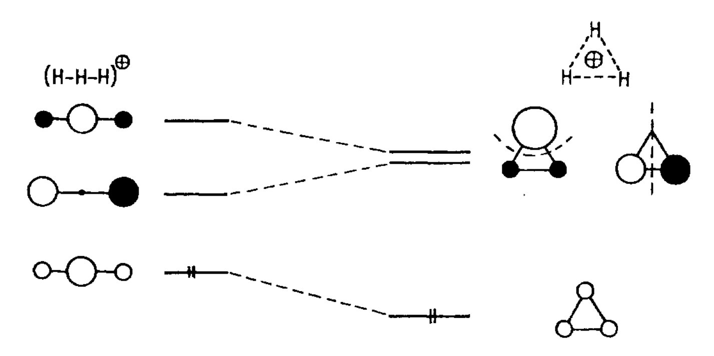


Рис. 4.10. Корреляционная диаграмма уровней МО для линейной и треугольной форм иона H_3^+

из этих форм стабильнее? Для решения этого вопроса воспользуемся методом возмущений молекулярных орбиталей. На рис. 4.10 приведена корреляционная диаграмма, связывающая уровни МО линейной и треугольной структур.

МО линейной молекулы H_3^+ строятся из $1s$-орбиталей трех атомов водорода; они аналогичны π-орбитали аллильной системы (гл. 2). Нижняя орбиталь ψ_1 не имеет узлов. Орбиталь ψ_2 имеет один узел, проходящий через центральный атом Н, верхняя орбиталь ψ_3 имеет два узла (между каждой парой $1s$-АО). При переходе в треугольную форму уровень ψ_1 понижается вследствие возникновения в ней дополнительного связывающего взаимодействия между концевыми атомами водорода. Уровень ψ_2 повышается, поскольку в треугольной форме между концевыми атомами устанавливается антисвязывающее взаимодействие, которого не было в линейной форме. Уровень ψ_3 понижается, так как возникает связь между концевыми атомами. Орбитали ψ_2 и ψ_3 треугольной формы имеют по одному узлу (на рис. 4.10 показано пунктирными линиями) и поэтому вырождены (имеют равную энергию). Поскольку в основном состоянии двухэлектронного иона H_3^+ орбитали ψ_2 и ψ_3 пустые, изменение их энергии не учитывается, а учитывается лишь уровень ψ_1. Из корреляционной диаграммы следует, что H_3^+ более стабилен в треугольной форме.

4.4.10.в. ПРИМЕРЫ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Электрофильные реакции алканов в синтезе практически не используются и имеют лишь познавательное значение. Мы приведем некоторые примеры таких реакций с указанием условий и выходов продуктов.

Водородный обмен. Эта реакция частично уже рассматривалась выше. Легкий обмен водорода в положении 1 адамантана в суперкислой среде является доказательством треугольного переходного состояния:

адамантан $\xrightleftharpoons[-80°C]{DF/SbF_5}$ [переходное состояние с мостиком H---D (+)] ⟶ 1-D-адамантан + $H^{\oplus}$

В алканах в растворах FSO_3H/SbF_5 при низкой температуре (−80°C) преобладает расщепление связей C—H, а при высоких температурах — связей C—C. Пространственные препятствия могут влиять очень сильно. Так, в три-*трет*-бутилметане третичная связь очень сильно экранирована и поэтому реагирует лишь C—C- и первичные C—H-связи:

$HC[C(CH_3)_3]_3$ (связи C—H и C—C центрального атома — «не реагирует»)

Алкилирование. Электрофильное алкилирование осуществляется или при взаимодействии алканов с заранее полученными карбокатионами R_3C^+ (например, t-$Bu^+SbF_6^-$), или при реакции алканов с карбокатионами R_3C^+, возникающими в результате переноса водорода (например: $R_3CH + H^+ \rightleftarrows H_2 + R_3C^+$. Реакцию стабильных карбокатионов с алканами обычно изучают в растворах сульфурилхлоридфторида при −78°C, например:

$$(CH_3)_3C^{\oplus}SbF_6^{\ominus} + HC(CH_3)_3 \xrightarrow[-78°C]{SO_2ClF} (CH_3)_3C{-}C(CH_3)_3 + HSbF_6.$$
(выход ~2%)

Уменьшение пространственных препятствий повышает выход:

$$(CH_3)_2CH^{\oplus}SbF_6^{\ominus} + HC(CH_3)_3 \xrightarrow[-78°C]{SO_2ClF} (CH_3)_2CH{-}C(CH_3)_3 + HSbF_6.$$
(выход ~12%)

Нитрование. Чтобы избежать свободнорадикального нитрования и кислотного расщепления продуктов реакции, в данном случае для нитрования берут не саму азотную кислоту, а стабильные

соли нитрония (например, $NO_2^+PF_6^-$) в апротонных растворителях (например, смеси хлористого метилена с тетраметиленсульфоном). В случае метана и этана продукты нитрования — нитрометан и нитроэтан — к кислотам не чувствительны и в качестве растворителей можно применять безводные HF и FSO_3H, в которых выходы выше:

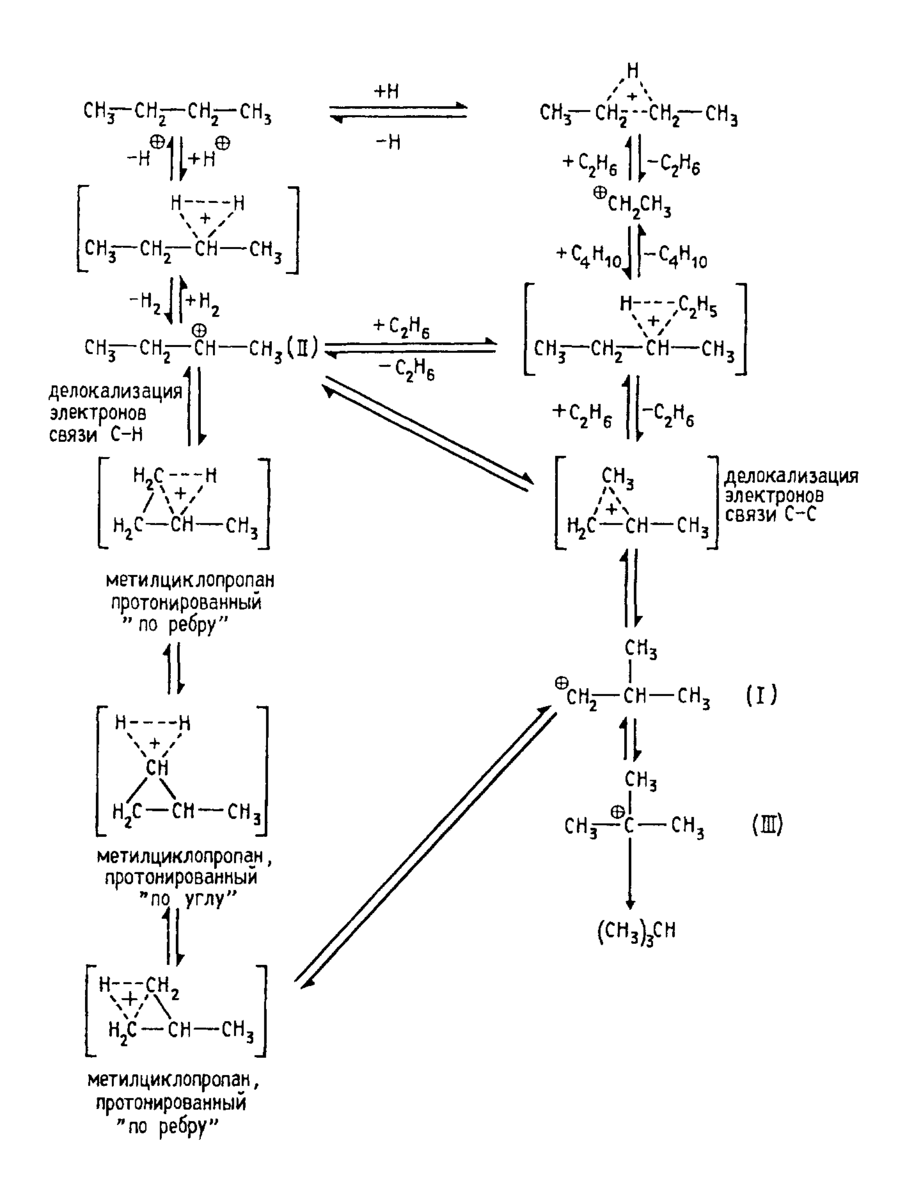
$$RH + NO_2^{\oplus}PF_6^{\ominus} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2\ \text{сульфолан}]{} R{-}NO_2 + HPF_6$$

RH	CH_4	C_2H_6	высшие алканы	адамантан
Выход (%)	1	1	2–5	10

Хлорирование. При электрофильном хлорировании алканов выходы продуктов изменяются от 2–5% (в случае метана) до 55–60% (в случае высших алканов). Особенность реакции электрофильного галогенирования состоит в ее высокой селективности: из метана образуется только CH_3Cl и не образуются CH_2Cl_2, $CHCl_3$ и CCl_4:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[\text{SO}_2\text{ClF},\ -78^\circ\text{C}]{\text{SbF}_5} CH_3Cl + HCl\ (\text{выход} \sim 2\text{–}5\%).$$

Перегруппировки. При изомеризации алканов, катализируемой кислотами, первичным актом является присоединение протона с образованием пятикоординационного катиона. В последующей стадии при отщеплении молекулы водорода или низкомолекулярного алкана образуется трехкоординационный катион, который может перегруппировываться в более стабильный катион путем разного рода внутри- и межмолекулярных процессов (алкилирование, отщепления алкана или молекулы водорода, перемещения алкила или атома водорода). На приведенной ниже схеме показаны процессы изомеризации *н*-бутана в изобутан в кислых средах. В процессе этой сложной реакции участвуют первичный (I), вторичный (II) и третичный (III) бутильные катионы, а также метилциклопропаны, протонированные «по ребру» или «по углу». Все приведенные реакции обратимы, но равновесие очень сильно смещено в сторону *трет*-бутильного катиона (III), так что в спектрах ЯМР обнаруживаются лишь сигналы от этого катиона, но нет сигналов от катионов (I) и (II), которые, вероятно, образуются лишь в очень малых концентрациях:



+H
−H
делокализация
электронов
связи C–H
метилциклопропан
протонированный
"по ребру"
метилциклопропан,
протонированный
"по углу"
метилциклопропан,
протонированный
"по ребру"
делокализация
электронов
связи C–C
(I)
(II)
(III)

Глава 5

АЛКЕНЫ

Алкенами называются углеводороды, содержащие одну двойную углерод-углеродную связь. Простейший алкен этилен (этен) имеет следующее геометрическое строение:

Молекула этилена плоская, с валентными углами, близкими к 120°. Это соответствует sp^2-гибридизации обоих атомов углерода (гл. 1, разд. 1.8). В рамках модели гибридных орбиталей связи С—Н образуются путем перекрывания sp^2-гибридных АО углерода и $1s$-орбиталей водорода. Однако, как было показано в гл. 2 (разд. 2.5.2), образование связей в молекуле этилена можно описать, не прибегая к гибридным орбиталям. Связь С—Н в этилене (1,076 Å) короче связи С—Н в алканах (1,095 Å), которая образована перекрыванием sp^3-гибридной орбитали углерода и $1s$-орбитали водорода. Это означает, что sp^2-орбиталь более короткая и более электроотрицательная по сравнению с sp^3-орбиталью атома углерода. Как уже было отмечено в главе 1, σ-связь атомов углерода в этилене образуется за счет перекрывания двух эквивалентных sp^2-гибридных орбиталей каждого из атомов углерода, тогда как π-связь возникает при перекрывании двух p_z-орбиталей каждого из углеродных атомов. Эти орбитали параллельны, что обеспечивает максимальное перекрывание. В отличие от σ-связи π-связь имеет плоскость симметрии, совпадающую с плоскостью всей молекулы этилена.

σ-Электронная плотность связи С—С имеет цилиндрическую ось симметрии, тогда как π-электронная плотность имеет плоскость симметрии. Суммарное распределение электронной плотности между атомами углерода в этилене сильно отличается от того, которое можно представить только на основании σ-связи или π-связи, и не имеет цилиндрической оси симметрии. Важнейшим следствием отсутствия цилиндрической оси симметрии электронной плотности двойной углерод-углеродной связи является высокий барьер вращения относительно этой связи. Известны, например, два симметрических дидейтероэтилена, резко различающиеся по своим спектральным характеристикам и другим физическим свойствам:

цис- *транс-*

Таблица 5.1

Физические свойства алкенов

Алкен	Формула	Температура кипения, °С	Плотность, г/мл	Температура плавления, °С
Этен (этилен)	$CH_2{=}CH_2$	−104	0,57 при −110°С	−169
Пропен (пропилен)	$CH_3CH{=}CH_2$	−47	0,61 при −50°С	−186
Бутен-1	$CH_3CH_2CH{=}CH_2$	−6	0,595	−130
цис-Бутен-2	$(CH_3)(H)C{=}C(CH_3)(H)$ (CH₃ по одну сторону)	4	0,62	−139
транс-Бутен-2	$(CH_3)(H)C{=}C(H)(CH_3)$	1	0,604	−105
2-Метилпропен (изобутилен)	$(CH_3)_2C{=}CH_2$	−7	0,595	−140
цис-Пентен-2	$(CH_3CH_2)(H)C{=}C(CH_3)(H)$	37	0,66	−151
Пентен-1	$CH_3(CH_2)_2CH{=}CH_2$	30	0,64	−165
транс-Пентен-2	$(CH_3CH_2)(H)C{=}C(H)(CH_3)$	36	0,65	−140
3-Метилбутен-1	$(CH_3)_2CHCH{=}CH_2$	25	0,65	−137
2-Метилбутен-2	$(CH_3)_2C{=}CHCH_3$	39	0,66	−134
Гексен-1	$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2$	64	0,68	
2,3-Диметилбутен-2	$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$	73	0,71	
Гептен-1	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CH_2$	93	0,70	−119
Октен-1	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2$	122	0,72	
Нонен-1	$CH_3(CH_2)_6CH{=}CH_2$	146	0,73	
Децен-1	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH_2$	171	0,74	

Эти два пространственных изомера превращаются друг в друга при температуре порядка 450–500°С, что соответствует энергии активации взаимопревращения *цис*⇌*транс* порядка 65 ккал/моль. Переходное состояние этой реакции изомеризации имеет скрученную структуру, в которой *p*-орбитали обоих атомов углерода взаимно перпендикулярны.

Две формы дидейтероэтилена представляют собой частный случай общего явления стереоизомерии, называемой *цис-транс*-изомерией (см. гл. 8). Две формы дидейтероэтилена могут быть превращены друг в друга с помощью вращения относительно

двойной связи таким же образом, как превращаются друг в друга *анти-* и *гош-*конформеры бутана при вращении вокруг ординарной C_2-C_3-связи:

$$\ce{DHC=CDH} \rightleftharpoons \ce{HDC=CDH}$$

анти- гош-

Однако барьер вращения вокруг двойной связи в дидейтероэтилене составляет 65 ккал/моль, тогда как энергетический барьер интерконверсии *анти-* и *гош-*форм бутана составляет всего около 4 ккал/моль. Поэтому оба стереоизомера дидейтероэтилена совершенно стабильны даже при 100°, в то время как *анти-* и *гош-*формы бутана перестают превращаться друг в друга только при −230°C. Это различие в интерконверсии обусловлено различным видом стереоизомерии и имеет поэтому различные обозначения. *Анти-* и *гош-*формы бутана называют конформационными изомерами, а два изомерных дидейтероэтилена называют *конфигурационными изомерами*.

Физические свойства алкенов приведены в табл. 5.1.

5.1. НОМЕНКЛАТУРА АЛКЕНОВ

Алкены имеют и другое исторически сложившееся название: *олефины*, т. е. родоначальники высыхающих масел (олиф). Как и для других классов органических соединений, имеются две разные номенклатуры алкенов: общая и систематическая. В общей номенклатуре окончание «ан» предельного углеводорода заменяется на «илен»:

$$CH_3CH{=}CH_2 \qquad CH_3{-}C(CH_3){=}CH_2$$

пропилен изобутилен

Некоторые простые алкены рассматриваются как производные этилена:

$$(H_3C)_2C{=}C(CH_3)_2 \qquad Br(H)C{=}CBr_2$$

тетраметилэтилен трибромэтилен

Конфигурационные изомеры в общей номенклатуре различаются префиксами *цис-* и *транс.* В *цис*-изомере одинаковые заместители при смежных углеродных атомах двойной связи лежат с одной стороны плоскости симметрии молекулы, а в *транс*-изомере — с разных сторон этой плоскости:

$$\begin{matrix} Cl & & Cl \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} H & & Cl \\ & C{=}C & \\ Cl & & H \end{matrix}$$

цис-дихлорэтилен *транс*-дихлорэтилен

Радикал $CH_2{=}CH$ называется винил:

$CH_2{=}CHCl$ — хлористый винил

$CH_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5$ — этилвиниловый эфир

Некоторые углеводороды имеют свои тривиальные названия, не связанные с какой-либо номенклатурой:

$C_6H_5CH{=}CH_2$ — стирол

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & H \\ & C{=}C & \\ H & & C_6H_5 \end{matrix}$$

транс-стильбен

В систематической номенклатуре ИЮПАК названия всех алкенов производятся от названий алканов заменой окончания «-ан» на «-ен». Положение двойной связи в углеродной цепи определяется цифрой и выносится в начало или в конец названия. Начало нумерации цепи определяется наиболее близким положением двойной связи и никоим образом не связано с положением и числом алкильных заместителей в главной цепи. Главная цепь обязана включать двойную связь. Префиксы *цис-* и *транс-* выносятся в начало названия:

$$\begin{matrix} C_2H_5 & & Cl \\ & C{=}C & \\ H & & C_2H_5 \end{matrix}$$

3-хлор-*транс*-3-гексен
(3-хлор-*транс*-гексен-3)

$$(CH_3)_2CH{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

2,4-диметил-1-пентен
(2,4-диметилпентен-1)

$$CH_3CH_2CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2CH_3$$

2-этил-1-пентен
(2-этилпентен-1)

Однако *цис–транс*-система названий конфигурационных изомеров часто приводит к путанице и неопределенности, особенно при

наличии трех или четырех различных заместителей при двойной связи. Номенклатура ИЮПАК предусматривает другую систему названий для конфигурационных изомеров. Согласно этой системе, если две наиболее старшие по *R*,*S*-системе (см. гл. 8) группы расположены по одну сторону двойной связи, соединение получает обозначение *Z* (от немецкого *zusammen* — вместе), а если эти старшие группы расположены по разные стороны двойной связи — обозначение *E* (от немецкого *entgegen* — напротив). Принципы определения старшинства заместителей изложены при определении *R*,*S*-конфигурации в главе 8:

$$\begin{array}{lccccl} (1) & CH_3CH_2 & & & CH_2CH_3 & (1) \\ & & C & = & C & \\ (2) & H & & & CH_3 & (2) \end{array}$$

Z-метил-3-гексен

$$\begin{array}{lccccl} (1) & Cl & & & CH_3 & (1) \\ & & C & = & C & \\ (2) & CH_3 & & & H & (2) \end{array}$$

Z-2-хлор-2-бутен

$$\begin{array}{lccccl} (2) & CH_3 & & & CH_2OH & (1) \\ & & C & = & C & \\ (1) & ClCH_2 & & & CH_3 & (2) \end{array}$$

E-4-хлор-2,3-диметил-2-бутен-1-ол

$$\begin{array}{lccccl} (1) & CH_3 & & & COOH & (1) \\ & & C & = & C & \\ (2) & H & & & CH_3 & (2) \end{array}$$

Z-2-метил-2-бутеновая кислота

$$\begin{array}{lccccl} (1) & CH_3 & & & CH_3 & (2) \\ & & C & = & C & \\ (2) & H & & & COOH & (1) \end{array}$$

E-2-метил-2-бутеновая кислота

Обычно наиболее известные соединения с несложной структурой называют пользуясь или общей номенклатурой, или тривиальными названиями. В более сложных случаях пользуются номенклатурой ИЮПАК. Для соединений, имеющих и двойную связь и функциональную группу, например OH, $-C(=O)H$, $-C(=O)OH$, при нумерации главной цепи, включающей и функциональную группу, начало нумерации определяет положение этой функциональной группы:

$$\overset{4}{C}H_2=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}H_2OH$$

бут-3-ен-1-ол (3-бутен-1-ол)

5.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АЛКЕНОВ

Несмотря на то что *цис-транс*-изомеризация не происходит самопроизвольно, легко подобрать условия, в которых имеет место взаимопревращение обоих геометрических изомеров. Так, напри-

мер, при нагревании как *цис*-, так и *транс*-бутена-2 в присутствии каталитических количеств серной кислоты образуется равновесная смесь одного и того же состава:

$$\underset{\substack{\textit{транс}\text{-бутен-2}\\(85\%)}}{H(H_3C)C{=}C(CH_3)H} \overset{H^{\oplus}}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{\textit{цис}\text{-бутен-2}\\(15\%)}}{(H_3C)HC{=}CH(CH_3)}$$

На основании этих данных с помощью уравнения $\Delta G^{\circ} = -RT_{\text{равн}}$, связывающего константу равновесия со свободной энергией, можно рассчитать, что термодинамически *транс*-бутен-2 примерно на 1 ккал/моль стабильнее, чем *цис*-изомер. Для других ациклических алкенов наблюдается аналогичная закономерность и *транс*-изомер оказывается более стабильным изомером. Меньшая стабильность *цис*-изомера объясняется стерическими причинами, а именно — отталкиванием алкильных заместителей по одну сторону двойной связи. По своей природе этот эффект аналогичен напряжению, возникающему в заслоненной конформации бутана.

стерическое напряжение в *цис*-бутене-2

отсутствие стерического напряжения в *транс*-бутене-2

Наиболее простой и удобный путь для определения относительной термодинамической стабильности *цис*- и *транс*-изомеров алкенов заключается в определении теплового эффекта каталитического гидрирования. В этом случае оба изомера образуют один и тот же алкан, поэтому величина ΔH реакции непосредственно отражает относительную стабильность двух изомеров:

$$CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow[Pd]{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_3 \xleftarrow[Pd]{H_2} CH_3CH{=}CHCH_3$$

$\Delta H^{\circ} = -28{,}6$ ккал/моль, *цис*-бутен-2; *н*-бутан; $\Delta H^{\circ} = -27{,}6$ ккал/моль, *транс*-бутен-2

На рис. 5.1 приведена энергетическая диаграмма для гидрирования *цис*- и *транс*-бутенов-2. Поскольку *цис*-изомер менее стабилен, его энергетический уровень лежит несколько выше, чем для *транс*-изомера, и $\Delta G^{\circ}_{\textit{цис}} > \Delta G^{\circ}_{\textit{транс}}$.

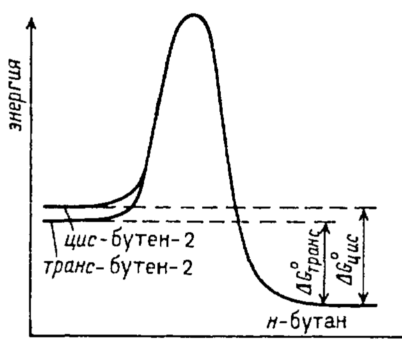
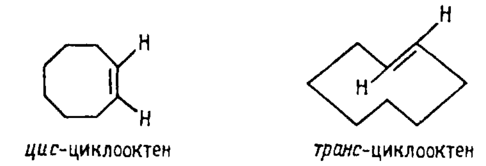


Рис. 5.1. Энергетический профиль реакции гидрирования *цис*- и *транс*-бутенов-2

Теплоты гидрирования являются наиболее надежной характеристикой оценки устойчивости алкенов. Для алкенов алифатического ряда *транс*-изомер стабильнее *цис*-изомера. Исключением из этой общей закономерности является группа циклоалкенов C_3-C_{10}. Для циклопропена, циклобутена, циклопентена, циклогексена и циклогептена по чисто геометрическим соображениям возможно существование только *цис*-изомера, хотя предполагают, что *транс*-циклогептен образуется в некоторых реакциях как крайне нестабильная частица. Циклоалкены с числом атомов в цикле более 7 могут находиться и в *цис*- и в *транс*-форме. Для циклооктена, циклононена и циклодецена *цис*-форма стабильнее, чем *транс*-форма. Это не удивительно, так как в *транс*-изомере происходит искажение валентных углов, что отражается в увеличении теплоты гидрирования по сравнению с *цис*-изомером (табл. 5.2). Однако начиная с циклоундецена восстанавливается обычная последовательность термодинамической устойчивости: *транс*>*цис*, как и для ациклических алкенов.



Интерпретация данных по стабильности *цис*- и *транс*-изомерных алкенов не вызывает особых затруднений и является достаточно очевидной. Совсем иное положение возникает при интерпретации данных по термодинамической стабильности моно-, ди-, три- и тетразамещенных при двойной связи алкенов. Из данных, представленных в табл. 5.3, следует, что стабильность алкенов возрастает с увеличением числа алкильных заместителей при двойной связи. Теплота гидрирования этилена составляет

Таблица 5.2

Теплоты гидрирования циклоалкенов

Циклоалкен	$-\Delta H_{гидрирования}$, ккал/моль
Цис-циклооктен	23,0
Транс-циклооктен	32,2
Цис-циклононен	23,6
Транс-циклононен	26,5
Цис-циклодецен	20,7
Транс-циклодецен	24,0
Цис-циклоундецен	24,6
Транс-циклоундецен	24,5

−32,8 ккал/моль, но для пропена, бутена-1 и других алкенов-1 она повышается на 2,5 ккал/моль. Увеличение числа заместителей при двойной связи приводит к дальнейшему увеличению величины ΔH. По своей стабильности алкены располагаются в ряду

$$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CRH > R_2C{=}CHR\ (\textit{транс}) >$$

тетразамещенные — тризамещенные — *транс*-дизамещенные

$$> HRC{=}CHR\ (\textit{цис}) > RHC{=}CH_2 > H_2C{=}CH_2$$

цис-дизамещенные — монозамещенные — этилен

Аналогичная последовательность стабильности алкенов следует также из термодинамических данных по теплотам образования моно-, ди-, три- и тетразамещенных при двойной связи алкенов (табл. 5.4).

В настоящее время нет единого мнения о причинах изменения стабильности в ряду метилзамещенных алкенов. Одна из гипотез связывает увеличение стабильности метилзамещенных алкенов с эффектом гиперконъюгации (гл. 2).

$$H_3C{-}CH{=}CH_2$$

Чем больше метильных заместителей находится при двойной связи, тем больше эффект гиперконъюгации и тем стабильнее алкен. Альтернативное объяснение изменения стабильности алкенов основывается на различии в энергии и длине связей, образованных

Таблица 5.3

Теплоты гидрирования алкенов

Алкен	$-\Delta H$, ккал/моль
$CH_2=CH_2$	32,8
$CH_3CH_2=CH_2$	30,1
$CH_3CH_2CH=CH_2$	30,3
$(CH_3)_2CHCH=CH_2$	30,3
$(CH_3)_3CCH=CH_2$	30,3
$(CH_3)_2C=CH_2$	28,4
$(CH_3CH)(CH_3)C=CH_2$	28,5
$(CH_3)_2C=C(H)CH_3$	26,9
$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	26,6

Таблица 5.4

Теплоты образования $-\Delta H_f^\circ$ алкенов

Алкен	$-\Delta H_f^\circ$, ккал/моль
$CH_2=CH_2$	+12
$CH_3CH=CH_2$	+5
$CH_3CH=CH-CH_3$	−2
$CH_3-CH=CH-CH_2CH_3$	−7
$(CH_3)_2C=CHCH_3$	−10
$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	−18

sp^3- и sp^2-гибридизованным атомом углерода. σ-Связь $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ более прочная, чем σ-связь $C_{sp^3}-C_{sp^3}$. σ-Связь H_3C-C в пропене (1,505 Å) на 0,03 Å короче, чем C−C-связь в пропане. Таким образом, общим правилом является бóльшая прочность $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ σ-связи по сравнению с $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ σ-связью. В бутене-2 имеется две $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ σ-связи, тогда как в бутене-1 только одна $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ σ-связь. Это предопределяет более высокую стабильность бутена-2, содержащего два алкильных заместителя. Для алкенов с большим числом алкильных заместителей при двойной связи всегда наблюдается более высокое отношение числа ($C_{sp^2}-C_{sp^3}$)-связей к числу ($C_{sp^3}-C_{sp^3}$)-связей, чем для менее замещенных алкенов:

$$\underset{\text{бутен-2 (более стабилен)}}{CH_3\overset{sp^3-sp^2}{\downarrow}{-}CH=CH\overset{sp^2-sp^3}{\downarrow}{-}CH_3} \qquad \underset{\text{бутен-1 (менее стабилен)}}{CH_3\overset{sp^3-sp^3}{\downarrow}{-}CH_2\overset{sp^3-sp^2}{\swarrow}{-}CH=CH_2}$$

Из двух альтернативных объяснений относительной стабильности замещенных алкенов интерпретация, основанная на изменении длин и энергии связи в зависимости от sp^3 или sp^2 характера гибридизации углерода, кажется более предпочтительной. Аналогичная последовательность в термодинамической стабильности наблюдается для моно- и дизамещенных при тройной связи алкинов.

5.3. ПОЛУЧЕНИЕ АЛКЕНОВ

Среди огромного числа методов получения алкенов необходимо выделить три наиболее общих способа создания двойной углерод-углеродной связи. Один из них основан на элиминировании двух групп от вицинальных атомов углерода насыщенного соединения. Другой способ синтеза алкенов заключается в стереоселективном или стереоспецифическом восстановлении тройной углерод-углеродной связи в алкинах до двойной связи *цис*- или *транс*-конфигурации. Третий способ создания углерод-углеродной связи основан на многочисленных реакциях карбонил-метиленовой конденсации карбонильных соединений с соединениями с «активной метиленовой группой». Все эти реакции подробно рассмотрены в последующих главах (см. гл. 10, 11, 16, 17), здесь же будет приведена только предельно краткая сводка основных методов синтеза алкенов.

1. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (гл. 10):

$$-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{X}{\underset{|}{C}}- \xrightarrow{B^{\ominus}\cdot t} \gt C{=}C\lt + BH + X^-$$

Например:

$$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl (хлорциклооктан)} \xrightarrow[(CH_3)_3COH;\ 100°C]{(CH_3)_3C-O^{\ominus}K^{\oplus}} \text{циклооктен } (88\%) + (CH_3)_3COH + KCl$$

2. Дегидратация спиртов (гл. 11):

$$-\underset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \xrightarrow[\text{или конц.}\ H_3PO_4;\ t]{\text{конц.}\ H_2SO_4} \gt C{=}C\lt + H_2O$$

Например:

$$\text{циклогексанол (H, OH)} \xrightarrow[H_3PO_4\ 170°C]{85\%\text{-ая}} \text{циклогексен} + H_2O$$

(80%)

3. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов (гл. 10):

$$-\overset{Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \xrightarrow[\text{или } (C_6H_5)_3P]{\text{NaI или Zn}} >C=C<$$

Например:

$$C_6H_5-\underset{Br}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{Br}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow[\text{ацетон}]{NaI} \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}>C=C<\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix} + NaIBr_2$$

(70%)

4. Элиминирование третичных аминов из гидроксидов тетраалкиламмония по А. Гофману (гл. 10):

$$-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{N^{\oplus}(CH_3)_3I^{\ominus}}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \xrightarrow[H_2O]{AgOH;\,150°C} >C=C< + :N(CH_3)_3 + H_2O + AgI$$

Например:

$$CH_3-CH_2-\underset{N^{\oplus}(CH_3)_3I^{\ominus}}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[H_2O]{AgOH;\,150°C} CH_3CH_2CH=CH_2+$$

$$+:N(CH_3)_3 + H_2O + AgI$$

5. Дегидрирование алканов (гл. 4):

$$-\underset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \xrightarrow{Pt;t} >C=C< + H_2$$

Например:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{Pt;\,500°C} CH_3CH_2CH=CH_2 + CH_3CH=CHCH_3 +$$

$$+CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2.$$

Эта реакция имеет практическое значение только для промышленного получения низших алкенов: этилена из этана, пропилена из пропана, бутенов из *н*-бутана, а также из газообразных продуктов термического крекинга (см. гл. 4 и 28).

6. Стереоселективное восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов (гл. 6):

$$R^1C{\equiv}CR^2 + H_2 \xrightarrow[0-20^\circ C]{Pd/BaSO_4;\ \text{хинолин}} \begin{matrix} R^1 & & R^2 \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix}$$

цис-алкен

$$R^1C{\equiv}CR^2 \xrightarrow[\text{жидк.}\ NH_3\ -33^\circ C]{Na} \begin{matrix} R^1 & & H \\ & C{=}C & \\ H & & R^2 \end{matrix}$$

транс-алкен

$$R^1C{\equiv}CR^2 \xrightarrow[CH_3CH_2OH;\ H_2NCH_2CH_2NH_2;\ 20^\circ C]{Ni(OAc)_2 + NaBH_4} \begin{matrix} R^1 & & R^2 \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix}$$

цис-алкен

Например:

$$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow[CH_3CH_2OH;\ H_2NCH_2CH_2NH_2;\ 20^\circ C]{Ni(OAc)_2 : NaBH_4}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_3CH_2 & & CH_2CH_3 \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix}$$

(99%)

$$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3 \xrightarrow[\text{жидк.}\ NH_3;\ -33^\circ C]{Na}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_3(CH_2)_3 & & H \\ & C{=}C & \\ H & & (CH_2)_3CH_3 \end{matrix}$$

(78%)

7. Реакция Г. Виттига (см. гл. 16):

$$\begin{matrix} R^1 & \\ & C{=}O \\ R^2 & \end{matrix} + (C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P}-\overset{\ominus}{C}HR^3 \xrightarrow[\text{эфир или ТГФ}]{} \begin{matrix} R^1 & \\ & C{=}CHR^3 \\ R^2 & \end{matrix} + (C_6H_5)_3P{=}O$$

Например:

$$\text{⬡}{=}O + (C_6H_5)\overset{\oplus}{P} - \overset{\ominus}{C}H_2 \xrightarrow[\text{ТГФ–ДМСО}]{} \text{⬡}{=}CH_2 + (C_6H_5)P{=}O$$

5.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

Энергия двойной углерод-углеродной связи в этилене (146 ккал/моль) оказывается значительно более низкой, чем удвоенная энергия одинарной С—С-связи в этане ($2 \times 88 = 176$ ккал/моль). σ-Связь С—С в этилене прочнее π-связи, поэтому реакции алкенов, сопровождающиеся разрывом π-связи с образованием двух новых простых σ-связей, представляют собой термодинамически благоприятный процесс. Так, например, в газовой фазе, согласно расчетным данным, все приведенные ниже реакции являются экзотермическими со значительной отрицательной энтальпией, независимо от их реального механизма:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_3 + \Delta H°; \quad \Delta H° = -32{,}7 \text{ ккал/моль.}$$

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCH_2Cl + \Delta H°; \quad \Delta H° = -43{,}2 \text{ ккал/моль.}$$

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3CH_2Br + \Delta H°; \quad \Delta H° = -19{,}0 \text{ ккал/моль.}$$

$$CH_2{=}CH_2 + HOH \rightarrow CH_3CH_2OH + \Delta H°; \quad \Delta H° = -10{,}9 \text{ ккал/моль.}$$

С точки зрения теории молекулярных орбиталей также можно сделать вывод о большей реакционной способности π-связи по сравнению с σ-связью. Действительно, как указывалось в гл. 1 и 2, связывающая π-орбиталь имеет более высокую энергию, чем связывающая σ-орбиталь, и наоборот, разрыхляющая π^*-орбиталь лежит ниже разрыхляющей σ^*-орбитали связи С—С. Следовательно, граничными орбиталями этилена, определяющими его реакционную способность, будут π-орбитали.

5.4.1. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ

Несмотря на то что гидрирование этилена и всех других алкенов до алканов сопровождается выделением тепла (разд. 5.2), эта реакция с достаточной скоростью идет только в присутствии определенных катализаторов. Катализатор, по определению, не влияет на тепловой эффект реакции и его роль сводится к понижению энергии активации. Следует различать гетерогенное и гомогенное каталитическое гидрирование алкенов. В гетерогенном гидрировании используются тонкоизмельченные металлические катализаторы — платина, палладий, рутений, родий, осмий и никель либо в чистом виде, либо нанесенные на инертные носители — $BaSO_4$, $CaCO_3$, активированный уголь и т. д. Все они нерастворимы в органических средах и действуют как гетерогенные катализаторы. Наибольшую активность среди них проявляют рутений и родий, но наибольшее распространение получили платина и никель. Платину обычно применяют в виде черного диоксида PtO_2, широко известного под

названием «катализатора Адамса». Диоксид платины получают при сплавлении платинохлористоводородной кислоты $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ или гексахлорплатината аммония $(NH_4)_2PtCl_6$ с нитратом натрия. Гидрирование алкенов с катализатором Адамса проводят обычно при нормальном давлении и температуре 20–50°C в спирте, уксусной кислоте, этилацетате. При пропускании водорода двуокись платины восстанавливается непосредственно в реакционном сосуде до платиновой черни, которая и катализирует гидрирование. Другие более активные металлы платиновой группы используют на инертных носителях, например Pd/C или $Pd/BaSO_4$, Ru/Al_2O_3; Rh/C и др. Палладий, нанесенный на уголь, катализирует гидрирование алкенов до алканов в спиртовом растворе при 0–20°C и нормальном давлении. Никель обычно используется в виде так называемого «никеля Ренея». Для получения этого катализатора сплав никеля с алюминием обрабатывают горячей водной щелочью для удаления почти всего алюминия и далее водой до нейтральной реакции. Катализатор имеет пористую структуру и поэтому называется также скелетным никелевым катализатором. Типичные условия гидрирования алкенов над никелем Ренея требуют применения давления порядка 5–10 атм и температуры 50–100°C, т. е. этот катализатор значительно менее активен, чем металлы платиновой группы, но более дешев. Ниже приведены некоторые типичные примеры гетерогенного каталитического гидрирования ациклических и циклических алкенов:

1,2-диметилциклогексен $+ H_2 \xrightarrow[CH_3COOH;\ 20°C;\ 1атм]{PtO_2}$ *цис*-1,2-диметилциклогексан (82%)

$$H_2 + CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[C_2H_5OH;\ 20°C]{PtO_2}$$

$$\rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3\ (92\%)$$

$(H_3C)(HOOC)C{=}C(CH_3)(COOH) + H_2 \xrightarrow{Pd/C}$ HOOC(CH₃)(H)C–C(H)(CH₃)COOH

Так как оба атома водорода присоединяются к атомам углерода двойной связи с поверхности металла-катализатора, обычно присоединение происходит с одной стороны двойной связи. Этот тип присоединения называется *син*-присоединением. В тех слу-

чаях, когда два фрагмента реагента присоединяются с различных сторон кратной связи (двойной или тройной), имеет место *анти*-присоединение. Термины *син-* и *анти-* по смыслу эквивалентны терминам *цис-* и *транс-*. Чтобы избежать путаницы и недоразумений, термины *син-* и *анти-* относят к типу присоединения, а термины *цис-* и *транс-* — к строению субстрата (алкена).

Хотя многие важные детали еще неясны, достигнуто общее понимание механизма и стереохимии сложного процесса каталитического гидрирования. Водород адсорбируется на поверхности металлического катализатора. Кратная углерод-углеродная связь также взаимодействует с поверхностью металла, образуя сложные интермедиаты, в которых органическая молекула сильно адсорбирована. Первоначально образовавшийся интермедиат адсорбирован обоими углеродными атомами двойной связи, и π-орбитали алкена использованы для связывания с поверхностью металла. Водород, адсорбированный на поверхности, далее присоединяется к адсорбированной молекуле субстрата, и образующаяся при этом частица связана с поверхностью металла σ-связью. Этот интермедиат далее подвергается гидрогенолизу — расщеплению новой молекулой водорода по связи C—металл с образованием конечного насыщенного продукта. Схематически и упрощенно это может быть представлено следующим образом:

H---H R₂C—CR₂ H---H ⟶

H---H R₂C—CR₂H H ⟶ R₂CH—CHR₂

Двойная связь в алкенах гидрируется с большей скоростью по сравнению со многими другими функциональными группами (C=O, COOR, CN и др.) и поэтому гидрирование двойной (C=C) связи часто представляет собой селективный процесс, если гидрирование ведется в мягких условиях (0–20°C и при атмосферном давлении). Ниже приведены некоторые типичные примеры:

А. циклогексенон $\xrightarrow[C_2H_5OH;\ 20°C;\ 1\ атм]{H_2;\ Pd/C\ 1\ моль}$ циклогексанон — кетон не восстанавливается в этих условиях

Б. $C_6H_5CH=CH-COOCH_3$ + H_2 (1 моль) $\xrightarrow[C_2H_5OH;\ 20°C]{Pd/C}$ $C_6H_5CH_2CH_2COOCH_3$

метил-3-фенилпропеноат — метил-3-фенилпропаноат

Бензольное кольцо не восстанавливается в этих условиях.

$$\text{В.}\quad C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}N + \underset{1\ \text{моль}}{H_2} \xrightarrow[CH_3CH_2OH;\ 20^\circ C]{Pd/C} C_6H_5{-}CH_2CH_2CN$$

Большим и принципиально важным достижением в каталитическом гидрировании является открытие растворимых комплексов металлов, которые катализируют гидрирование в гомогенном растворе. Гетерогенное гидрирование на поверхности металлических катализаторов имеет ряд существенных недостатков, таких как изомеризация алкена и расщепление одинарных углерод-углеродных связей (гидрогенолиз). Гомогенное гидрирование лишено этих недостатков. За последние годы получена большая группа катализаторов гомогенного гидрирования — комплексов переходных металлов, содержащих различные лиганды. Лучшими катализаторами гомогенного гидрирования являются комплексы хлоридов родия (I) и рутения (III) с трифенилфосфином — *трис*-(трифенилфосфин)родийхлорид $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ и гидрохлорид *трис*-(трифенилфосфин)рутения $[(C_6H_5)_3P]_3RuHCl$. Наиболее доступен родиевый комплекс, который получается при взаимодействий хлорида родия (I) с трифенилфосфином (катализатор Дж. Уилкинсона). Родиевый комплекс Уилкинсона используется для гидрирования двойной связи в обычных условиях:

$$\text{циклогексен} + H_2 \xrightarrow[\text{бензол},20^\circ C]{[Ph_3P]_3RhCl} \text{циклогексан}$$

Важное преимущество гомогенных катализаторов заключается в возможности селективного восстановления моно- и дизамещенной двойной связи по сравнению с три- и тетразамещенной из-за больших различий в скорости гидрирования. Благодаря этому стало возможно селективное восстановление одной двойной связи в присутствии другой двойной связи в одной и той же молекуле:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3)(OH){-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[[(C_6H_5)_3P]_3RhCl]{H_2} (CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3)(OH){-}CH_2{-}CH_3$$

линалоол

Присоединение водорода происходит в *цис*-положении, восстановление *цис*-2-бутена дейтерием приводит к *мезо*-2,3-дидейтеробутану:

$$\text{H(CH}_3\text{)C=C(CH}_3\text{)H} + D_2 \xrightarrow[\text{бензол}]{[(C_6H_5)_3P]_3RhCl} \text{CH}_3\text{CHD–CHDCH}_3$$

цис-2-бутен   *мезо*-2,3-дидейтеробутан

Реакции, катализируемые комплексами переходных металлов, в том числе и гидрирование алкенов, подробно рассматриваются в главе 27.

5.4.2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ С ПОМОЩЬЮ ДИИМИДА

Гидразин NH_2-NH_2 окисляется пероксидом водорода в присутствии ионов Cu^{+2} до диимида NH=NH. Более удобным методом генерации диимида является взаимодействие гидразина с никелем Ренея. Если в реакционной смеси присутствует алкен, его двойная связь под действием очень нестабильного диимида подвергается гидрированию. Отличительной особенностью этого метода является строгая *син*-стереоспецифичность процесса восстановления.

$$\xrightarrow[\text{Ni Ренея}]{NH_2-NH_2}$$

цис-1,2-диметилциклопентан

$$\xrightarrow[Cu^{2+} + H_2O]{NH_2-NH_2}$$

1,4,6-циклододекатриен   (98%) циклододецен

5.4.3. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО ДВОЙНОЙ СВЯЗИ АЛКЕНОВ

Граничными орбиталями ВЗМО и НСМО алкенов являются занятая π- и пустая π^*-орбитали. Следовательно, в реакциях с электрофилами (E^+) будет участвовать π-орбиталь, а в реакциях с нуклеофилами (Nu^-) – π^*-орбиталь связи C=C. В большинстве случаев простые алкены легко вступают в реакции с электрофилами, а с нуклеофилами реагируют с большим трудом. Это

объясняется тем, что обычно НСМО большинства электрофилов по энергии близки к энергии π-ВЗМО алкенов, тогда как ВЗМО большинства нуклеофилов лежат значительно ниже π^*-НСМО.

(НСМО)π^* — слабое возмущение — $E^{\oplus}$(НСМО)

(ВЗМО)π — сильное возмущение — $Nu^{\ominus}$(ВЗМО)

Простые алкены реагируют лишь с очень сильными нуклеофильными агентами в жестких условиях, однако введение электроноакцепторных групп, например NO_2, COR, F и др., приводит к понижению π^*-уровня, благодаря чему алкен приобретает способность реагировать с нуклеофилами средней силы.

В результате взаимодействия электрофильного агента $E^{\oplus}$ с алкеном образуется карбокатион, обладающий высокой реакционной способностью. Карбокатион далее стабилизируется за счет быстрого присоединения нуклеофильного агента $Nu^{\ominus}$:

$$\mathrm{>C{=}C<} + E^{\oplus} \xrightleftharpoons{\text{медленно}} \mathrm{E{-}\overset{|}{C}{-}\overset{\oplus}{C}<} \quad (1)$$

алкен; электрофильный агент; карбокатион

$$\mathrm{E{-}\overset{|}{C}{-}\overset{\oplus}{C}<} + \overset{\ominus}{Nu} \xrightarrow{\text{быстро}} \mathrm{E{-}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{-}Nu} \quad (2)$$

карбокатион; нуклеофильный агент; продукт присоединения

Поскольку медленной стадией является присоединение электрофила, с точки зрения механизма процесса присоединение полярного агента $E^{+\delta}Nu^{-\delta}$ следует рассматривать именно как электрофильное присоединение к кратной связи алкена. Известно большое число реакций этого типа, где роль электрофильного агента выполняют галогеноводороды, вода, галогены, соли двухвалентной ртути, сульфенхлориды RSCl, хлористый нитрозил NOCl, бром азид BrN_3, йодазид IN_3, йодизоцианат I−N=C=O и другие полярные реагенты. Электрофильное присоединение к двойной связи в классификации механизмов органических реакций имеет символ Ad_E (Addition Electrophilic) и в зависимости от числа реагирующих молекул обозначается как Ad_E2 (бимолекулярная реакция) или Ad_E3 (тримолекулярная реакция). Рассмотрим теперь более подробно наиболее важные примеры электрофильного присоединения по двойной связи.

5.4.3.а. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

Алкены реагируют с бромом и хлором с образованием продуктов присоединения по двойной связи одной молекулы галогена с выходом, близким к количественному. Фтор слишком активен и даже при низкой температуре вызывает деструкцию алкенов. Присоединение йода к алкенам в большинстве случаев представляет собой обратимую реакцию, равновесие которой смещено в сторону исходных реагентов.

$$CH_3CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow[0°C]{CCl_4} CH_3{-}CH(Br){-}CH_2Br \quad (99\%)$$

1,2-дибромпропан

$$\text{циклогексен} + Br_2 \xrightarrow[0 \div (-5°)C]{CCl_4} \text{транс-1,2-дибромциклогексан} \quad (0{,}95\%)$$

транс-1,2-дибромциклогексан

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-10°C]{CCl_4} CH_3{-}CH(Cl){-}CH(Cl){-}CH_3 \quad (100\%)$$

2,3-дихлорбутан

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[0°C]{CHCl_3} CH_3CH_2{-}CH(Cl){-}CH_2(Cl) \quad (97\%)$$

1,2-дихлорбутан

Быстрое обесцвечивание раствора брома в CCl_4 служит одним из простейших тестов на ненасыщенность, поскольку и алкены, и алкины, и диены быстро реагируют с бромом.

Присоединение Br_2 и Cl_2 к алкенам происходит по ионному, а не радикальному механизму. Этот вывод следует из того, что скорость присоединения галогена не зависит от облучения, присутствия кислорода и других реагентов, инициирующих или ингибирующих радикальные процессы. На основании большого числа экспериментальных данных для этой реакции был предложен механизм, включающий несколько последовательных стадий. В первой стадии происходит поляризация молекулы галогена под действием электронов π-связи. Атом галогена, приобретающий некоторый дробный положительный заряд, образует с электронами π-связи нестабильный интермедиат, называемый π-комплексом или комплексом с переносом заряда. Следует отметить, что в π-комплексе галоген не образует направленной связи с каким-нибудь кон-

кретным атомом углерода; в этом комплексе просто реализуется донорно-акцепторное взаимодействие электронной пары π-связи как донора и галогена как акцептора.

π-комплекс
(комплекс с переносом заряда)

Далее π-комплекс превращается в циклический бромониевый ион. В процессе образования этого циклического катиона происходит гетеролитический разрыв связи Br—Br (или Cl—Cl) и пустая p-орбиталь sp^2-гибридизованного атома углерода перекрывается с орбиталью «неподеленной пары» электронов атома галогена, образуя циклический ион бромония (или хлорония):

ион этиленбромония

В последней, третьей, стадии анион брома как нуклеофильный агент атакует один из атомов углерода бромониевого иона. Нуклеофильная атака галогенид-иона приводит к раскрытию трехчленного цикла и образованию вицинального дигалогенида (vic — рядом). Эту стадию формально можно рассматривать как нуклеофильное замещение S_N2 у атома углерода, где уходящей группой является $Br^{\oplus}$.

Присоединение галогенов к двойной связи алкенов представляет собой одну из простых модельных реакций, и на этом примере можно рассмотреть влияние основных факторов, на основании которых могут быть сделаны аргументированные выводы о детальном механизме процесса. Для обоснованных выводов о механизме любой реакции следует располагать данными по: 1) кинетике реакции, 2) стереохимии, 3) влиянию заместителей в исходном субстрате на скорость реакции, 4) влиянию растворителя на скорость реакции, 5) наличию или отсутствию сопряженного, конкурирующего процесса, 6) возможности перегруппировок в ходе реакции, 7) использованию меченых субстратов и (или) реагентов.

Рассмотрим эти факторы на примере галогенирования алкенов. Кинетические данные дают возможность установить порядок реакции по каждому компоненту и на этом основании сделать вывод об общей молекулярности реакции, т. е. о числе реагирующих молекул. Для бромирования алкенов в общем случае скорость реакции описывается следующим уравнением:

$$v = k'[\text{алкен}][Br_2] + k''[\text{алкен}][Br_2]^2 + k'''[\text{алкен}][Br_2][Br^-],$$

которое иногда упрощается до $v = k'[\text{алкен}][Br_2] + k''[\text{алкен}][Br_2]^2$ и редко до первоначально ожидаемого простого выражения $v = k'[\text{алкен}][Br_2]$. На основании кинетических данных можно сделать вывод о том, что в определяющей скорость стадии принимает участие одна или две молекулы брома. Второй порядок по брому означает, что с бромониевым ионом реагирует не бромид-ион $Br^{\ominus}$, а трибромид-ион $Br_3^{\ominus}$, образующийся при взаимодействии брома и бромид-иона:

$$Br_2 + Br^{\ominus} \rightleftharpoons Br_3^{\ominus}$$

Это равновесие для образования $Br_3^{\ominus}$ сдвинуто вправо. Кинетические данные не позволяют сделать какие-либо другие выводы о структуре переходного состояния и природе электрофильной частицы в реакции присоединения галогена по двойной связи. Наиболее ценную информацию о механизме этой реакции представляют данные по стереохимии присоединения. Присоединение галогена к двойной связи представляет собой стереоспецифический процесс[1] *анти*-присоединения для алкенов и циклоалкенов, у которых двойная связь не сопряжена с бензольным кольцом. Для *цис*- и *транс*-изомеров бутена-2, пентена-2, гексена-3, циклогексена, циклопентена и других алкенов присоединение происходит исключительно в *транс*-положение.

циклогексен | *a*,*a*-конформер | *e*,*e*-конформер

транс-1,2-дибромциклогексан

При присоединении брома к циклогексену первоначально образуется *транс*-1,2-дибромциклогексан в *a*,*a*-конформации (конформации

[1] Стереоспецифическим называется такой процесс, в котором образуется только один из возможных стереоизомеров; в стереоселективном процессе наблюдается преимущественное образование одного стереомера.

циклогексана рассмотрены в главе 22), который затем сразу же переходит в энергетически более выгодную *e,e*-конформацию. Этот вывод основан на изучении присоединения брома к ненасыщенному соединению, в котором кольцо циклогексена конденсировано с другими кольцами. Наиболее удобным модельным соединением такого типа является холестерин:

холестерин

Холестерин присоединяет бром с образованием диаксиального дибромида, в котором кольцо B закреплено в данной конформации сочленением с кольцами A и C:

диаксиальный дибромид холестерина

транс-Диаксиальное присоединение галогенов к двойной связи позволяет отвергнуть механизмы одностадийного синхронного присоединения одной молекулы галогена к двойной связи, которое может осуществляться только как *син*-присоединение. *Анти*-присоединение галогена не согласуется также и с образованием открытого карбокатиона $RC^{\oplus}H-CH_2Hal$ в качестве интермедиата. В открытом карбокатионе возможно свободное вращение вокруг C–C связи, что должно приводить после атаки аниона Br^- к образованию смеси продуктов как *анти*-, так и *син*-присоединения. Стереоспецифическое *анти*-присоединение галогенов явилось главной причиной создания концепции бромониевого или хлорониевого ионов в качестве дискретных промежуточных частиц. Эта концепция идеально удовлетворяет правилу *анти*-присоединения, поскольку нуклеофильная атака галогенид-иона по любому из двух атомов углерода галогенониевого иона по S_N2-механизму (гл. 9)

происходит с тыльной стороны:

Для несимметрично замещенных алкенов это должно приводить к двум энантиомерам *трео*-формы при присоединении брома к *цис*-изомеру и к энантиомерам *эритро*-формы при галоидировании *транс*-изомера. Это действительно наблюдается при присоединении брома, например, к *цис*- и *транс*-изомерам пентена-2:

цис-пентен-2

энантиомеры *трео*-формы

транс-пентен-2

энантиомеры эритро-формы

В случае симметричных алкенов, например *цис*- и *транс*-изомеров гексена-3, должен образовываться или рацемат (т. е. смесь равных количеств *D*- и *L*-энантиомеров) или *мезо*-форма конечного дибромида, что и наблюдается в действительности:

цис-гексен-3

энантиомеры, смесь равных количеств *D*- и *L*- форм

транс-гексен-3

мезо-формы

Имеется независимое, прямое доказательство существования галогенониевых ионов в ненуклеофильной, индифферентной среде при низкой температуре. С помощью ЯМР-спектроскопии было зарегистрировано образование бромониевых ионов при ионизации 2-бром-3-фтор-3-метилбутана при действии очень сильной кислоты Льюиса — пятифтористой сурьмы в растворе жидкой двуокиси серы при −80°С:

SbF_5, жидк. SO_2; −80°С; $SbF_6^{\ominus}$

Этот катион достаточно стабилен при −80°С в ненуклеофильной среде для непосредственного наблюдения, но мгновенно разрушается при действии любых нуклеофильных агентов или при нагревании.

Циклические ионы бромония иногда могут быть даже выделены, если пространственные препятствия мешают их раскрытию при действии нуклеофилов:

диадамантилен

Это, разумеется, не может служить прямым доказательством образования бромониевых ионов в реакции присоединения брома к двойной связи алкена в спирте, уксусной кислоте и других электронодонорных растворителях. Такие данные, скорее всего, следует рассматривать как независимое подтверждение принципиальной возможности образования галогенониевых ионов в процессе электрофильного присоединения по двойной связи. Концепция галогенониевого иона позволяет дать рациональное объяснение обратимости присоединения йода к двойной связи. В катионе галогенония

есть три электрофильных центра, доступных нуклеофильной атаке галогенид-аниона: два атома углерода и атом галогена. В случае хлорониевых ионов анион Cl^-, по-видимому, преимущественно или даже исключительно атакует углеродный центр катиона. Для бромониевого катиона равновероятны оба направления раскрытия галогенониевого иона за счет атаки бромид-иона как по углероду, так и по атому брома. Нуклеофильная атака по атому брома бромониевого иона приводит к исходным реагентам — брому и алкену:

$$>C=C< + Br-Br \rightleftharpoons >C-C<(Br^{\oplus}) \quad Br^{\ominus}$$

Йодониевый ион раскрывается, вероятно, преимущественно в результате атаки йодид-иона по атому йода, и поэтому равновесие между исходными реагентами и йодониевым ионом смещено именно в сторону реагентов:

$$>C=C< + I-I \rightleftharpoons >C-C<(I^{\oplus}) \quad I^{\ominus}$$

Кроме того, конечный продукт присоединения — вицинальный дийодид — может подвергаться нуклеофильной атаке присутствующим в растворе ($I_2 + I^{\ominus} \rightarrow I_3^{\ominus}$) трийодид-ионом $I_3^{\ominus}$ — по атому йода, что также приводит к образованию исходных реагентов алкена и йода:

$$R_2C(I)-C(I)R_2 + I_3^{\ominus} \longrightarrow \left[R_2C(I\cdots)-C(I\cdots)R_2 \cdots I\overset{\ominus}{I}I\right]^{\neq} \longrightarrow R_2C=CR_2 + I_2 + I_3^{\ominus}\ (\text{или } I_5^{\ominus})$$

Анти-присоединение хлора или брома характерно для алкенов, у которых двойная связь не сопряжена с π-электронами бензольного кольца. Для стирола, стильбена и их производных наряду с *анти*-присоединением имеет место и *син*-присоединение галогена,

которое в полярной среде может стать даже доминирующим:

E-1-фенилпропен $+ Br_2 \xrightarrow{CH_3COOH}$ (68%), продукт *анти*-присоединения + (32%), продукт *син*-присоединения

$C_6H_5CH=CHC_6H_5 + Br_2 \xrightarrow{CH_3NO_2}$ (10%), продукт *анти*-присоединения + (90%), продукт *син*-присоединения

В тех случаях, когда присоединение галогена к двойной связи проводится в среде нуклеофильных растворителей, растворитель эффективно конкурирует с галогенид-ионом при раскрытии трехчленного цикла галогенониевого иона:

$>C=C< + Hal_2 \longrightarrow$ галогенониевый ион $\xrightarrow{Hal^{\ominus}}$ $-C(Hal)-C(Hal)<$

галогенониевый ион $\xrightarrow{Solv}$ $-C(Hal)-C(Solv)<$

Образование продуктов присоединения с участием растворителя или какого-либо иного «внешнего» нуклеофильного агента носит название *реакции сопряженного присоединения*. При взаимодействии брома и стирола в метаноле образуется два продукта: вицинальный дибромид и бромэфир, соотношение которых зависит от концентрации брома в метаноле:

$$C_6H_5CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CH_3OH} C_6H_5\underset{\substack{|\\ Br}}{CH}CH_2Br + C_6H_5\underset{\substack{|\\ OCH_3}}{CH}CH_2Br.$$

В сильно разбавленном растворе доминирует продукт сопряженного присоединения, а в концентрированном растворе, напротив, преобладает вицинальный дибромид. В водном растворе всегда преобладает галогенгидрин (α-спирт, содержащий галоген при

α-углеродном атоме), т. е. продукт сопряженного присоединения:

$$\text{циклогексен} + Cl_2 \xrightarrow{HOH} [\text{хлорониевый ион} \cdots :OH_2]\,Cl^{\ominus} \longrightarrow \text{транс-2-хлорциклогексанол} + HCl$$

транс-2-хлор-циклогексанол

В случае несимметричных алкенов в реакциях сопряженного присоединения галоген всегда присоединяется к атому углерода, содержащему наибольшее количество атомов водорода, а нуклеофильный агент — к углероду с меньшим числом атомов водорода. Изомерный продукт с иным расположением присоединяющихся групп не образуется. Это означает, что образующийся в качестве интермедиата циклический галогенониевый ион должен иметь несимметричную структуру с двумя различающимися по энергии и прочности связями C(1)—Hal и C(2)—Hal и бо́льшим положительным зарядом на внутреннем атоме углерода C(2). Поэтому нуклеофильной атаке растворителем подвергается атом углерода C(2) галогенониевого иона, несмотря на то что он более замещен и стерически менее доступен.

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{HOH} [(CH_3)_2C^{\delta+}\text{—}CH_2\ (Br^+)\cdots H_2O]\,Br^{\ominus} \longrightarrow [CH_3\text{—}C(CH_3)(\overset{\oplus}{O}H_2)\text{—}CH_2Br]\,Br^{\ominus} \longrightarrow CH_3\text{—}C(OH)(CH_3)\text{—}CH_2Br + HBr.$$

(73%)

Один из лучших препаративных методов синтеза бромгидринов заключается в бромировании алкенов с помощью N-бромсукцинимида (NBS) в бинарной смеси диметилсульфоксида (ДМСО) и воды.

$$R\text{—}CH{=}CH_2 + \text{NBS} \xrightarrow{H_2O;\ CH_3\text{—}\overset{\oplus}{S}(\text{—}O^{\ominus})\text{—}CH_3} [R\text{—}CH\text{—}CH_2\ (Br^+)] \xrightarrow{CH_3\text{—}\overset{\oplus}{S}(\text{—}\ddot{O}^{\ominus})\text{—}CH_3}$$

$$[R\text{—}CH(\text{—}O\text{—}\overset{\oplus}{S}(CH_3)_2)\text{—}CH_2Br] \xrightarrow{HOH} R\text{—}CH(OH)\text{—}CH_2Br + \text{сукцинимид (NH)} + (CH_3)_2\overset{\oplus}{S}\text{—}\overset{\ominus}{O}$$

Диметилсульфоксид, как высокоосновный диполярный апротонный растворитель, расщепляет трехчленный цикл бромониевого катиона

с образованием соли сульфоксония, которая при гидролизе дает бромгидрин с очень хорошим суммарным выходом:

$$C_6H_5CH{=}CH_2 + \begin{matrix} CH_2-C{=}O \\ | \quad\quad \rangle NBr \\ CH_2-C{=}O \end{matrix} \xrightarrow[20°C]{ДМСО-H_2O} C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2Br \quad (76\%)$$

$$C_6H_5CH{=}CHCH_3 + \begin{matrix} CH_2-C{=}O \\ | \quad\quad \rangle NBr \\ CH_2-C{=}O \end{matrix} \xrightarrow[20°C]{ДМСО-H_2O} C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \quad (92\%)$$

Исходный N-бромсукцинимид получается при бромировании сукцинимида (имида янтарной кислоты) бромом в водной щелочи при 5°C:

$$\begin{matrix} CH_2-C{=}O \\ | \quad\quad \rangle NH \\ CH_2-C{=}O \end{matrix} + Br_2 \xrightarrow[H_2O;\,5°C]{NaOH} \begin{matrix} CH_2-C{=}O \\ | \quad\quad \rangle NBr \\ CH_2-C{=}O \end{matrix} + NaBr + H_2O$$

Образование продуктов сопряженного присоединения в реакции галогенирования алкенов также позволяет отвергнуть синхронный механизм присоединения одной молекулы галогена. Сопряженное присоединение к двойной связи находится в хорошем соответствии с двухстадийным механизмом с участием катиона галогенония в качестве интермедиата.

Для реакции электрофильного присоединения к двойной связи следует ожидать увеличения скорости реакции при наличии электронодонорных алкильных заместителей при двойной связи. Данные, представленные в табл. 5.5, показывают, что скорость присоединения как хлора, так и брома резко возрастает для ди-, три- и тетраметилзамещенных производных этилена. Скорость присоединения хлора или брома к тетраметилэтилену (2,3-диметилбутену-2) возрастает в 10^6 раз по сравнению с бутеном-1. Такое громадное ускорение определенно указывает на высокую полярность переходного состояния и высокую степень разделения зарядов в

Таблица 5.5

Относительная реакционная способность алкенов в реакции присоединения галогенов

Алкен	Относительная реакционная способность	
	при хлорировании	при бромировании
Этилен	—	0,01
Бутен-1	1,00	1,00
Цис-бутен-2	63	27
Транс-бутен-2	20	17,5
2-Метилпропен(изобутилен)	58	57
2-Метилбутен-2(триметилэтилен)	11 000	13 700
2,3-Диметилбутен-2(тетраметилэтилен)	430 000	190 000

переходном состоянии согласуется с электрофильным механизмом присоединения.

Из данных табл. 5.5 следует обратить внимание на то, что скорости хлорирования и бромирования *цис*- и *транс*-бутенов-2, с одной стороны, и изобутилена — с другой, мало отличаются между собой. Это является еще одним аргументом в пользу образования бромониевого иона. Благодаря циклической структуре ион бромония стабилизируется почти в одинаковой степени, независимо от того, находятся ли две метильные группы у одного (в изобутилене) или у разных (в бутенах-2) атомов углерода. Открытый карбокатион значительно более стабилен, если обе метильные группы связаны с карбокатионным центром.

В некоторых случаях присоединение хлора к алкенам, содержащим электронодонорные заместители, сопровождается отщеплением протона из промежуточного соединения вместо присоединения хлорид-иона. Отщепление протона приводит к образованию хлорзамещенного алкена, которое формально можно рассматривать как прямое замещение с миграцией двойной связи. Однако опыты с изотопной меткой указывают на более сложный характер происходящих здесь превращений. При хлорировании изобутилена при 0°С образуется 2-метил-3-хлорпропен (метилаллилхлорид) вместо ожидаемого дихлорида — продукта присоединения по двойной связи:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow[0^\circ C]{Cl_2\ (1\ моль)} CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_2Cl + HCl,$$

т. е. формально как будто идет замещение, а не присоединение. Изучение этой реакции с использованием изобутилена, меченного

в положение 1 изотопом ^{14}C, показало, что прямое замещение водорода хлором не происходит, так как в образующемся метилаллилхлориде метка находится в группе $^{14}CH_2Cl$. Реакцию можно объяснить следующей последовательностью превращений:

$$CH_3{-}C(CH_3){=}{}^{14}CH_2 \xrightarrow[0^\circ C]{Cl_2} \left[CH_2(H){-}\overset{+}{C}(CH_3){-}{}^{14}CH_2 \,(Cl) \right] \xrightarrow{-H^\oplus} CH_2{=}C(CH_3){-}{}^{14}CH_2Cl\,.$$

Хлорониевый ион стабилизируется не присоединением Cl^-, а отщеплением протона с образованием нового алкена. Этот алкен уже может присоединять второй моль хлора по двойной связи. Аналогично идет реакция тетраметилэтилена с хлором:

$$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 + Cl_2 \longrightarrow \left[(CH_3)_2C{-}C(CH_3)_2 \,(\overset{\oplus}{Cl}) \right] Cl^\ominus \xrightarrow{-H^\oplus} CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3)_2Cl + \overset{\oplus\ominus}{HCl}\,.$$

В отдельных случаях может происходить также миграция алкильной группы:

$$(CH_3)_3C{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{CH_3NO_2} \left[(CH_3)_2C(CH_3){-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH_2Cl \right] \xrightarrow{\text{1,2-миграция } CH_3\text{-группы}} \left[(CH_3)_2\overset{\oplus}{C}{-}CH(CH_3){-}CH_2Cl \right] \xrightarrow{-H^\oplus}$$

вторичный карбокатион; третичный карбокатион

$$\xrightarrow{-H^\oplus} CH_2{=}C(CH_3){-}CH(CH_3){-}CH_2Cl \;(10\%) + (CH_3)_3C{-}CHCl{-}CH_2Cl \;(90\%)$$

$$(CH_3)_3C{-}CH{=}CHC(CH_3)_3 + Cl \longrightarrow (CH_3)_2C(CH_3){-}\overset{\oplus}{C}H{-}CHCl{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow{\text{1,2-миграция } CH_3\text{-группы}}$$

вторичный карбокатион

$$\longrightarrow (CH_3)_2\overset{\oplus}{C}{-}CH(CH_3){-}CHCl{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow{-H^\oplus} CH_2{=}C(CH_3){-}CH(CH_3){-}CHCl{-}C(CH_3)_3 \;(46\%)$$

третичный карбокатион

Эти перегруппировки характерны для процессов с участием карбокатионов в качестве промежуточных частиц (см. гл. 26). Сле-

довательно, присоединение хлора в этих случаях идет не через хлорониевый ион, а через катионную частицу, близкую к открытому карбокатиону. В реакциях подобного типа присоединение хлора происходит нестереоселективно, например:

$$\mathrm{PhCH{=}CHH} \xrightarrow{Cl_2} \mathrm{Ph\overset{\oplus}{C}H{-}CH_2Cl}\;\; Cl^{\ominus} \underset{\text{связи C-C}}{\overset{\text{вращение вокруг}}{\rightleftarrows}} \mathrm{Ph\overset{\oplus}{C}H{-}CH_2Cl}\;\; Cl^{\ominus}$$

син — анти

Вместе с тем следует отметить, что скелетные перегруппировки — явление достаточно редкое в процессах присоединения галогенов и смешанных галогенов по двойной связи: оно наблюдается при присоединении хлора и гораздо реже при присоединении брома. Перегруппировки наблюдаются при присоединении хлора к двойной связи в полярной среде (нитрометан, ацетонитрил), но в неполярной среде происходит нормальное присоединение галогена без перегруппировки.

Суммируя приведенные данные по стереохимии, сопряженному присоединению, влиянию заместителей в алкене, влиянию растворителя на скорость реакции, а также перегруппировкам в реакциях присоединения галогенов по двойной связи, следует отметить, что в большинстве случаев они находятся в хорошем соответствии с механизмом электрофильного присоединения с участием циклического галогенониевого иона. Таким же образом могут быть интерпретированы данные по присоединению к алкенам смешанных галогенов, для которых стадийность присоединения определяется полярностью связи двух атомов галогена:

$$\mathrm{RCH{=}CH_2} + \mathrm{I^{+\delta}Cl^{-\delta}} \rightarrow \mathrm{RCH\underset{I^{\oplus}}{\diagdown\!\diagup}CH_2} \xrightarrow{Cl^{\ominus}} \mathrm{RCH(Cl)CH_2I}.$$

5.4.3.6. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ (ГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ)

Другой реакцией электрофильного присоединения к алкенам является давно известное гидрогалогенирование алкенов.

Ниже приведены типичные примеры присоединения HCl, HBr и HI к различным алкенам:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + HCl \xrightarrow{\text{эфир}} (CH_3)_3CCl \quad (94\%)$$

$$\text{1-метилциклогексен} + HBr \xrightarrow{CH_3COOH} \text{1-бром-1-метилциклогексан} \quad (91\%)$$

$$CH_3(CH_2)_2CH{=}CH_2 + KI + H_3PO_4 \xrightarrow{CH_3COOH}$$

$$\rightarrow CH_3CH_2CH_2CH(I)CH_3 \quad (93\%)$$

Такие реакции лишь на первый взгляд кажутся простыми. На самом деле они имеют очень сложный механизм, детали которого остаются неясными до сих пор. Влияние алкильных заместителей у двойной связи на скорость присоединения описывается следующей последовательностью:

$$R_2C{=}CHR \approx R_2C{=}CH_2 > RCH{=}CHR \approx RCH{=}CH_2.$$

Это согласуется с таким механизмом, в котором в определяющей скорость стадии реакции происходит образование карбокатиона, поскольку стабильность алкильных катионов возрастает в ряду: третичный$\gg$вторичный$\gg$первичный (см. гл. 9, разд. 9.3). Таким образом, механизм присоединения должен включать промежуточное образование или свободного карбокатиона, что наблюдается очень редко, или интермедиата с карбокатионным характером. Последний случай наиболее распространен.

Если бы присоединение происходило через «свободный карбокатион», то реакция была бы совершенно нестереоселективной, так как алкильные катионы имеют плоское строение. Однако гидрогалогенирование, как правило, протекает стереоселективно, причем в зависимости от типа алкена может наблюдаться: 1) селективное *анти*-присоединение, 2) селективное *син*- или смешанное *син-анти*-присоединение.

Для алкенов, у которых двойная связь не сопряжена с ароматическим кольцом, характерно *анти*-присоединение галогеноводорода. *Анти*-присоединение хлористого и бромистого водорода, хлористого и бромистого дейтерия наблюдается для циклогексена, циклопентена, 1,2-диметилциклогексена, 1,2-диметилциклопентена, *цис*- и *транс*-бутена-2, гексена-3 и многих других простых алкенов и циклоалкенов. *Анти*-присоединение несовместимо с механизмом, в котором предполагается образование дискретного карбокатиона.

Для плоского карбокатиона нуклеофильная атака галогенид-иона равновероятна с обеих сторон плоскости, что должно привести к образованию смеси продуктов *анти-* и *син*-присоединения. Кинетика гидрогалогенирования алкенов также указывает на более сложный механизм присоединения. Для несопряженных алкенов скорость реакции, как правило, описывается уравнением третьего порядка со вторым порядком по галогеноводороду, т. е. соответствует Ad_E3-механизму:

$$v = k[\text{алкен}][\text{HX}]^2.$$

анти-Присоединение и второй порядок реакции по галогенводороду согласуется с механизмом, в котором алкен взаимодействует с двумя молекулами галогеноводорода, одна из которых выполняет функцию электрофильного, а другая — нуклеофильного агента:

H—X (электрофил)
>C=C< + 2HX ⟶ >C=C< ⟶ >C(H)—C(X)< + HX
H—X
(нуклеофил)

Приемлемым объяснением образования *анти*-продукта в тримолекулярной реакции Ad_E3 является также предположение, что сначала образуется молекулярный комплекс алкена с HHal, который затем атакуется с *анти*-стороны вторым галогенид-ионом:

HCl
Ad_E2
син-аддукт
Cl^-
Ad_E3
анти-аддукт

Такой тримолекулярный механизм включает образование комплекса алкена с одной молекулой галогеноводорода с последующей нуклеофильной атакой второй молекулы HX на этот комплекс без образования дискретного карбокатиона. Следует особо отметить, что любой тримолекулярный механизм должен состоять из двух последовательных стадий, поскольку одновременное столкновение трех молекул крайне маловероятно.

Анти-присоединение свидетельствует о предпочтительной нуклеофильной атаке галогеноводорода со стороны, противоположной той, откуда происходит протонирование алкена. Вместо галогеноводорода функцию нуклеофильного агента может выпол-

нять и галогенид-ион. Действительно, скорость реакции обычно возрастает прямо пропорционально концентрации галогенид-иона, введенного в виде галогенидов тетраалкиламмония $NR_4^{\oplus}X^{\ominus}$ или лития. В этом случае наблюдается стереоспецифическое *анти*-присоединение.

Для алкенов, у которых двойная связь сопряжена с ароматическим кольцом, характерно *син*-присоединение или смешанное *син-анти*-присоединение галогеноводорода:

ацетафтилен $\xrightleftharpoons{DBr}$ [карбокатион, $Br^{\ominus}$] $\longrightarrow$ *син*-аддукт

аценафтилен

син-аддукт

син-Присоединение является доминирующим процессом для *цис*- и *транс*-изомеров 1-фенилпропена, 1-фенил-4-алкилциклогексенов, аценафтилена, индена. При протонировании таких алкенов образуются карбокатионы бензильного типа, которые стабильнее чисто алкильных катионов, возникающих при протонировании обычных алкенов и циклоалкенов (см. гл. 9). Кинетика реакции в этом случае обычно описывается более простым уравнением второго порядка: $v = k$[алкен][HX], т. е. соответствует бимолекулярному Ad_E2-механизму, который предполагает образование ионной пары, включающей карбокатион и галогенид-ион:

$$ArCH{=}CHR + HX \rightarrow \underset{\text{ионная пара}}{Ar\overset{\oplus}{C}H{-}CH_2{-}R\;X^{\ominus}} \rightarrow ArCH(X){-}CH_2{-}R.$$

Нельзя ожидать, что механизм присоединения с участием ионных пар будет отличаться высокой стереоселективностью. Если ионная пара превращается в конечный продукт быстрее, чем происходит вращение вокруг простой углерод-углеродной связи, конечным результатом будет *син*-присоединение, где протон и галогенид-ион присоединяются с одной и той же стороны двойной связи. В противном случае наблюдается образование продуктов как *син*-, так и *анти*-присоединения HX. Такой случай реализуется при гидрогалогенировании замещенных стиролов $Z{-}C_6H_4{-}CH{=}CH_2$. Наблюдаемая здесь закономерность заключается в том, что *син*-присоединение характерно лишь для тех олефинов, которые при протонировании дают относительно стабильный карбокатион.

Для реакций гидрогалогенирования, протекающих по Ad_E2-механизму, характерна конкуренция процессов сопряженного при-

соединения и перегруппировок, поскольку в качестве интермедиата образуется карбокатион или ионная пара:

$$C_6H_5CH{=}CH_2 + HCl \xrightarrow{CH_3COOH} \underset{(86\%)}{C_6H_5CH(Cl)CH_3} + \underset{(14\%)}{C_6H_5CH(OCOCH_3)CH_3}.$$

В качестве примера перегруппировок с 1,2-миграцией алкильной группы и гидрид-иона приведем реакции гидрогалогенирования соответственно *трет*-бутилэтилена и изопропилэтилена:

$$(CH_3)_3C{-}CH{=}CH_2 + HCl \xrightarrow{CH_3NO_2} \left[CH_3{-}C(CH_3)_2{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH_3 \; Cl^{\ominus}\right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[(CH_3)_2\overset{\oplus}{C}{-}CH(CH_3){-}CH_3\right] \xrightarrow{Cl^{\ominus}} (CH_3)_2C(Cl){-}CH(CH_3){-}CH_3$$

(83%) аномальный продукт присоединения

$$\longrightarrow (CH_3)_3C{-}CH(Cl){-}CH_3$$

(17%) нормальный продукт присоединения

$$(CH_3)_2CH{-}CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow \left[(CH_3)_2C(H){-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH_3\right]Cl^{\ominus} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[(CH_3)_2\overset{\oplus}{C}{-}CH_2CH_3\right] \xrightarrow{Cl^{\ominus}} (CH_3)_2C(Cl){-}CH_2CH_3 \; +$$

(60%) аномальный продукт присоединения

$$\longrightarrow (CH_3)_2CH{-}CH(Cl){-}CH_3$$

(40%) нормальный продукт присоединения

Для реакций присоединения галогеноводородов к напряженной двойной связи характерны скелетные перегруппировки с участием карбокатионов в качестве интермедиатов. Движущей силой такого рода перегруппировок является образование более стабильного или близкого по стабильности карбокатиона. В качестве классического примера скелетных перегруппировок можно привести присоединение к норборнену (бицикло-[2.2.1]-гептену-2):

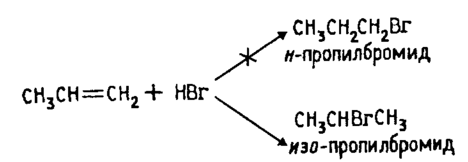
норборнен + DCl ⟶ (57%) + (41%) + (2%)

Присоединение DCl к норборнену дает *экзо*-норборнилхлорид; при этом около половины продукта образуется в результате скелетной перегруппировки норборнилкатиона. *экзо*-Положение хлора также находится в соответствии с ионным механизмом присоединения. Преобладание неперегруппированного *экзо*-норборнилхлорида указывает на то, что большая часть ионных пар дает ковалентный продукт, прежде чем образуется совершенно симметричная ионная пара.

Перегруппировки, часто наблюдающиеся при присоединении галогеноводородов к алкенам и циклоалкенам, снижают синтетические возможности и ценность этой реакции. Более удобный способ получения вторичных и третичных алкилгалогенидов заключается во взаимодействии спиртов с галогеноводородом, тионилхлоридом или комплексом трифенилфосфина с галогеном или четыреххлористым углеродом (см. гл. 11).

5.4.3.в. ОРИЕНТАЦИЯ. ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА

В отличие от симметричных электрофилов, галогеноводороды представляют собой несимметричные электрофильные реагенты. Присоединение любого несимметричного электрофила (HBr, ICl, H_2O, $Hg(OAc)_2$ и т. д.) к несимметричному алкену, в принципе, могло бы дать смесь альтернативных продуктов, однако на практике обычно образуется лишь один из них:



Еще в 1870 г. В. В. Марковников сформулировал эмпирическое правило, согласно которому несимметричные алкены присоединяют HX таким путем, что преимущественно образуется продукт, в котором H присоединяется к наименее замещенному, а X — к наиболее замещенному концу двойной связи.

Обычно правило Марковникова объясняют различием в стабильности двух альтернативных карбокатионов. Например, в приведенном выше примере нормальный пропильный катион значительно менее стабилен, чем *изо*-пропильный катион и поэтому реакция идет по второму пути. В действительности мы, конечно, должны рассматривать относительную стабильность альтернативных переходных состояний стадии образования возможных продуктов. Однако, согласно постулату Хэммонда, распределение заряда в переходном состоянии не сильно отличается от распределения заряда

в карбокатионе и поэтому объяснение правила Марковникова через относительную стабильность карбокатионов вполне приемлемо.

Правило Марковникова первоначально использовалось только для случаев присоединения HX к углеводородным субстратам, но в принципе его можно распространить и на реакции других замещенных алкенов. Так, присоединение HCl к $CF_3CH{=}CH_2$ дает «*анти*-марковниковский» продукт $CF_3CH_2CH_2Cl$. Этого и следовало ожидать, поскольку катион $CF_3CH^+CH_3$ менее стабилен, чем катион $CF_3CH_2CH_2^+$ из-за сильного (−*I*)-эффекта CF_3-группы. Преимущественно образуется катион $CF_3CH_2CH_2^+$, но он тоже дестабилизирован индуктивным эффектом группы CF_3, вследствие чего присоединение HCl к трифторметилэтилену идет значительно медленнее, чем присоединение к незамещенному этилену.

По аналогичной причине катионы винилтриалкиламмония присоединяют HBr также против правила Марковникова:

$$R_3\overset{\oplus}{N}-CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow R_3\overset{\oplus}{N}-CH_2-CH_2Br.$$

Хлористый винил $CH_2{=}CH{-}Cl$ всегда дает исключительно «марковниковские аддукты», например, при реакции с HCl образуется только геминальный 1,1-дихлорэтан (*гем*-дихлорид) CH_3CHCl_2. Хлор аналогично CF_3-группе имеет сильный (−*I*)-эффект, и на первый взгляд кажется, что по этой причине присоединение должно иметь антимарковниковскую ориентацию, так как катион $^+CH_2CH_2Cl$ должен быть более стабильным, чем катион CH_3CH^+Cl. Однако в отличие от CF_3 хлор обладает противодействующим индуктивному эффекту (+*M*)-эффектом (так как имеет неподеленные пары). Опыт показывает, что величина мезомерного эффекта вполне достаточна, чтобы понизить энергию 1-хлорэтильного катиона ниже уровня энергии 2-хлорэтильного катиона, в котором (+*M*)-эффект не проявляется:

$$CH_2{=}CH{-}Cl + HCl \not\rightarrow \overset{\oplus}{C}H_2{-}CH_2{\rightarrow}Cl$$

2-хлорэтильный катион (менее стабилен) (+*M*)-эффект

$$CH_2{=}CH{-}Cl + HCl \rightarrow CH_3{-}\overset{\oplus}{C}H{\leftarrow}\ddot{C}l$$

1-хлорэтильный катион (более стабилен)

Тем не менее присоединение к хлористому винилу происходит медленнее, чем к этилену в тех же условиях, т. е. по суммарному эффекту хлор остается электроноакцепторным заместителем по сравнению с водородом, а 1-хлорэтильный катион менее стабилен, чем $C_2H_5^+$. Такое поведение хлористого винила совершенно

аналогично поведению хлорбензола в реакциях электрофильного замещения (см. гл. 13).

Присоединение HX к алкенам, имеющим сильные (*−M*)-заместители, например к акрилонитрилу $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$, должно идти против правила Марковникова. Однако в этом случае двойная связь настолько сильно дезактивирована по отношению к электрофильным реагентам, что эти реакции идут лишь в очень жестких условиях.

В следующем разделе мы дадим альтернативное объяснение правила Марковникова с позиций теории молекулярных орбиталей, а в заключение этого раздела отметим, что это правило применимо и к реакциям, протекающим через мостиковые галогенониевые ионы. Например, при бромировании пропилена в уксусной кислоте в качестве побочного продукта образуется 1-бром-2-пропилацетат, а не изомерный 2-бром-1-пропилацетат:

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[HOAc]{Br_2} \underset{\displaystyle OAc}{CH_3{-}\underset{|}{C}H{-}CH_2Br} + \underset{\text{главный продукт}}{CH_3CHBrCH_2Br}.$$

В данном случае переходное состояние стадии образования конечного продукта имеет четко выраженный карбокатионный характер и поэтому образуется вторичный, а не первичный ацетат:

$$\left[\begin{array}{c} \quad Br \\ CH_3{-}\overset{\delta+}{C}H{-}CH_2 \\ \overset{\delta-}{AcO} \end{array}\right]^{\neq} \qquad \left[\begin{array}{c} \quad Br \\ CH_3{-}CH{-}\overset{\delta+}{C}H_2 \\ \qquad \overset{\delta-}{OAc} \end{array}\right]^{\neq}$$

более стабильное переходное состояние — менее стабильное переходное состояние

5.4.3.г. ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ

В предыдущем разделе интерпретация правила Марковникова строилась на основе сравнения относительной стабильности карбокатионных интермедиатов, образующихся при реакции алкенов с протоном. Другой путь к пониманию правил ориентации присоединения по двойной связи состоит в использовании качественного метода молекулярных орбиталей. Ориентацию по правилу Марковникова и против этого правила во многих случаях можно легко предсказать при рассмотрении молекулярных орбиталей исходных алкенов.

Рассмотрим молекулы этилена с π-донорным (*+M*)-заместителем $\ddot{x}$ и π-акцепторным (*−M*)-заместителем *z*. К числу заместителей

типа x относятся такие группы, как R_2N, RO, Hal, и многие другие, а к числу заместителей типа z — группы COR, COOR, NO_2, CN и т. п. Поскольку медленной стадией присоединения HX к алкенам является атака π-связи протоном, ключевым взаимодействием в этой реакции будет взаимодействие пустой $1s$-орбитали протона с π-ВЗМО замещенного алкена. Ориентация такого взаимодействия определяется двумя факторами (см. гл. 2, разд. 2.3): 1) коэффициентами, с которыми два атома углерода связи C=C входят в π-ВЗМО замещенного этилена $x-CH=CH_2$ или $z-CH=CH_2$, 2) величиной отрицательного заряда на этих sp^2-гибридных атомах углерода. Оба фактора одинаково важны.

Без помощи ЭВМ мы не можем для каждого конкретного заместителя x или z точно определить коэффициенты, с которыми p-АО атомов углерода связи C=C входят в π-ВЗМО системы $x-CH=CH_2$ или $z-CH=CH_2$. Поэтому для начала упростим ситуацию, предположив, что $x=\ddot{C}H_2^-$, а $z=CH_2^+$. Тогда:

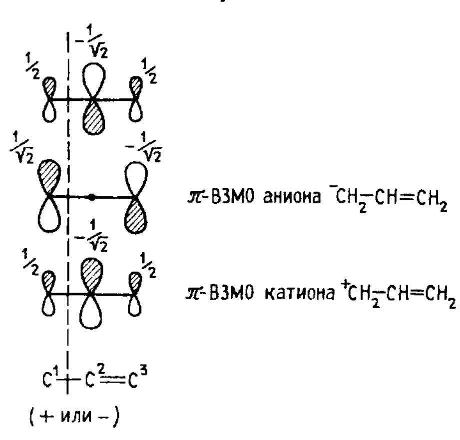
$x-CH=CH_2$ аппроксимируется аллильным анионом

$$\overset{..}{\overset{-}{C}}H_2-CH=CH_2,$$

$z-CH=CH_2$ аппроксимируется аллильным катионом

$$\overset{+}{C}H_2-CH=CH_2.$$

Молекулярные π-орбитали аллильной системы и точные значения коэффициентов выводятся очень легко без помощи ЭВМ (см. гл. 2, разд. 2.4). Они имеют следующий вид:



Условно будем считать левый атом углерода аллильной системы «заместителем» типа x (для аниона) или типа z (для катиона), а средний и правый атомы C — «двойной связью» замещенного

алкена. Из приведенной диаграммы легко видеть, что «двойная связь» аллильного аниона будет атаковаться протоном по атому углерода, наиболее удаленному от «донорного заместителя» $CH_2^{\ominus}$, поскольку на среднем атоме углерода плотность ВЗМО равна нулю. Орбитальный контроль, следовательно, направляет протон и любой другой электрофил к незамещенному атому углерода, что соответствует правилу Марковникова.

π-Электронные заряды на атомах углерода C(2) и C(3) аллильного аниона также способствуют ориентации по Марковникову. Они вычисляются путем суммирования квадратов коэффициентов на данном атоме по всем (в этом случае двум) занятым π-МО:

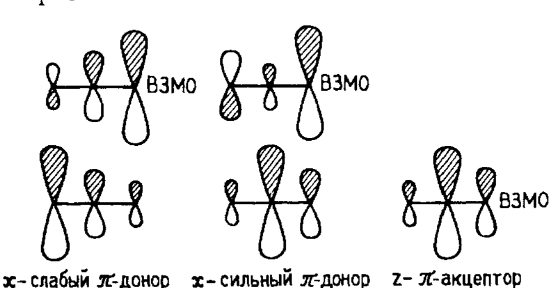
$$\pi\text{-заряд на C(2):}\ \ (1/\sqrt{2})^2 + 0 = \frac{1}{2},$$

$$\pi\text{-заряд на C(3):}\ \ (1/2)^2 + (-1/\sqrt{2})^2 = \frac{3}{4}.$$

Следовательно, и орбитальный и зарядовый контроль в этом случае способствуют ориентации по Марковникову.

В случае аллильного катиона π-ВЗМО будет самой нижней из приведенных на схеме аллильных π-орбиталей. Легко убедиться, что в этом случае ориентация присоединения протона будет антимарковниковская.

Теперь перейдем от аллильной системы к реальным объектам нашего изучения, т. е. к замещенным этиленам типа $x{-}CH{=}CH_2$ и $z{-}CH{=}CH_2$. Квантово-химические расчеты показывают, что форма занятых π-аллильных молекулярных орбиталей при этом меняется следующим образом:



Из приведенных диаграмм видно, что топологически (т. е. по числу узлов и симметрии) π-орбитали замещенных этиленов остаются подобными π-орбиталями аллила. Отличие состоит лишь в коэффициентах. Например, плотность ВЗМО на центральном атоме углерода в аллильном анионе была равна нулю, а в замещенных этиленах $x{-}CH{=}CH_2$ на внутреннем атоме углерода электронная плотность имеется. Однако максимальный коэффициент в ВЗМО

x—CH=CH$_2$ имеет атом углерода, удаленный от заместителей, т. е. ориентация должна быть марковниковской. При уменьшении силы π-донора x (т. е. при уменьшении его (+M)-эффекта) коэффициент на внутреннем атоме углерода значительно возрастает. Это значит, что селективность ориентации, т. е. выход «марковниковского изомера», снижается при переходе от сильных (+M) к слабым (+M)-заместителям.

Форма ВЗМО замещенных этиленов z—CH=CH$_2$ тоже очень похожа на ВЗМО аллильного катиона. Наибольшая электронная плотность сосредоточена на внутреннем атоме углерода, и поэтому должна наблюдаться ориентация против правила Марковникова.

Отметим, что рассмотрение ориентации присоединения HX к несимметричным алкенам с позиций метода МО приводит к выводам, аналогичным сделанным в предыдущем разделе на основании анализа относительной стабильности карбокатионных интермедиатов.

5.4.3.д. ГИДРАТАЦИЯ АЛКЕНОВ

Кислотнокатализируемая гидратация алкенов приводит к образованию спиртов. Направление гидратации алкенов определяется правилом Марковникова, поэтому предполагается, что в качестве промежуточной частицы в этой реакции образуется карбокатион:

$$RCH{=}CH_2 + H_3O^{\oplus} \underset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons} [R\overset{\oplus}{C}HCH_3] \xrightarrow[\text{быстро}]{HOH} R-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-CH_3 + H^{\oplus}.$$

$$R_2C{=}CH_2 + H_3O^{\oplus} \underset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons} [R_2\overset{\oplus}{C}-CH_3] \xrightarrow[\text{быстро}]{HOH} R_2\underset{\substack{|\\ OH}}{C}-CH_3 + H^{\oplus}.$$

Склонность вторичных алкильных карбокатионов к перегруппировкам мешает использованию гидратации алкенов для получения вторичных спиртов:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2-CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[85-100^{\circ}C,\ 3\ \text{часа}]{HCOOH,\ HClO_4}$$

$$\rightarrow \underset{(66\%)}{CH_3CH_2CH_2\,CH_2\underset{\substack{|\\ OH}}{C}HCH_3} + \underset{(34\%)}{CH_3\,CH_2CH_2\underset{\substack{|\\ OH}}{C}HCH_2CH_3}.$$

Этот метод в лаборатории нашел ограниченную область применения только для получения третичных спиртов:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[10-20^\circ C]{65\%\text{-ная } H_2SO_4} \underset{(45\%)}{(CH_3)_3C{-}OH}$$

$$\text{1-метилциклобутен}{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow[0-10^\circ C]{60\%\text{-ная } H_2SO_4} \text{1-метилциклобутанол (}CH_3\text{, OH)} \quad (40\%)$$

Гидратация простейших алкенов — этилена и пропилена представляет собой важный промышленный метод получения этилового и изопропилового спиртов (гл. 28):

$$CH_2{=}CH_2 + HOH \xrightarrow[300^\circ C,\,70\,\text{атм}]{H_3PO_4/SiO_2} \underset{(95\%)}{CH_3CH_2OH};$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + HOH \xrightarrow[250^\circ C,\,40\,\text{атм}]{H_3PO_4/SiO_2} \underset{(95\%)}{CH_3\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_3}.$$

В лабораторной практике прямая гидратация алкенов не нашла широкого применения как вследствие жестких условий, так и благодаря образованию значительного количества изомерных спиртов. В настоящее время для региоселективного получения спиртов из алкенов обычно используется родственная реакция оксимеркурирования — демеркурирования.

5.4.3.е. ОКСИМЕРКУРИРОВАНИЕ — ДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ

Электрофильная атака на двойную связь алкена может осуществляться ионами металлов, среди которых особое положение занимает катион ртути (II). Ацетат ртути в очень мягких условиях при 20°С присоединяется к алкенам в водном тетрагидрофуране (ТГФ) или в водной уксусной кислоте с образованием ртутьорганических соединений. Присоединение ацетата ртути по двойной связи протекает региоселективно или региоспецифично в строгом соответствии с правилом Марковникова, т. е. катион присоединяется к наименее замещенному атому углерода:

$$RCH{=}CH_2 + Hg(OAc)_2 \xrightarrow[20^\circ C]{\text{ТГФ}-H_2O} R{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2{-}HgOAc.$$

Алкены-1 более реакционноспособны по отношению к ацетату ртути по сравнению с алкенами, в которых двойная связь находится внутри углеродной цепи. Связь C—Hg в ртутьорганических соединениях может быть легко расщеплена под действием боргидрида натрия $NaBH_4$ с образованием ртути и новой связи C—H. Предполагается, что в качестве нестабильного интермедиата при этом получается алкилмеркургидрид, который далее разлагается с выделением металлической ртути по радикальному механизму:

$$R{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2HgOAc + NaBH_4 \rightarrow \left[R\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2HgH\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow R{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}{-}CH_3 + Hg.$$

Суммарно двухстадийный процесс оксимеркурирования — демеркурирования в конечном итоге представляет собой региоспецифичную гидратацию алкена по правилу Марковникова в исключительно мягких условиях, когда образование побочных продуктов сведено к предельно возможному минимуму. Это можно наглядно проиллюстрировать с помощью следующих примеров, в которых общий абсолютный выход продуктов реакции составляет 90–98% и где приведенные выходы указывают только на соотношение продуктов:

$$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\,NaBH_4;\,H_2O]{1)\,Hg(OAc)_2;\,ТГФ{-}H_2O;\,20°C}$$

$$\rightarrow \underset{(99,5\%)}{CH_3(CH_2)_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}{-}CH_3} + \underset{(0,5\%)}{CH_3(CH_3)_3CH_2CH_2OH}.$$

Мостиковый меркуриниевый ион можно зафиксировать в ненуклеофильной сильнокислой среде даже при 20°C при присоединении более сильного электрофильного агента — трифторацетата ртути в смеси фторсульфоновой кислоты и пятифтористой сурьмы:

$$\begin{matrix}CH_3 & & H\\ & C{=}C & \\ H & & CH_3\end{matrix} + Hg(OCOCF_3)_2 \xrightarrow{FSO_3H - SbF_5} \begin{matrix}H & & & CH_3\\ & CH{-}CH & \\ CH_3 & \overset{\oplus}{Hg}OCOCF_3^{\ominus} & & H\end{matrix}$$

Меркуриниевый катион может расщепляться при действии не только воды, но и других электронодонорных растворителей: спиртов, уксусной кислоты, ацетонитрила и др. Конечным продуктом реак-

ции в этом случае будут соответственно простые эфиры, ацетаты или N-замещенные амиды уксусной кислоты, например:

$$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\,NaBH_4;\,CH_3OH]{1)\,Hg(OAc)_2;\,ТГФ-CH_3OH;\,20°C} CH_3(CH_2)_3\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{C}}H-CH_3\ (90\%);$$

$$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\,NaBH_4;\,H_2O]{1)\,Hg(NO_3)_2;\,CH_3CN} CH_3(CH_2)_3\underset{\displaystyle NH-COCH_3}{\underset{|}{C}}H-CH_3\quad (92\%).$$

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 \xrightarrow[2)\,NaBH_4;\,H_2O]{1)\,Hg(OAc)_2;\,ТГФ-H_2O;\,20°C} C_6H_5\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_3\ (100\%).$$

$$(CH_3)_3C-CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\,NaBH_4;\,H_2O]{1)\,Hg(OAc)_2;\,ТГФ-H_2O;\,20°C} (CH_3)_3C-\underset{\displaystyle \underset{(97\%)}{OH}}{\underset{|}{C}}H-CH_3 + (CH_3)_3CCH_2CH_2OH.$$

$$\text{норборнен} \xrightarrow[2)\,NaBH_4;\,H_2O]{1)\,Hg(OAc)_2;\,ТГФ-H_2O} \text{норборнан-2-ол (OH)}$$

Как видно из приведенных выше примеров, оксимеркурирование—демеркурирование алкенов в большинстве случаев обеспечивает региоспецифическую гидратацию алкенов с образованием практически только одного из двух изомерных спиртов. Следует отметить, что нет никакой необходимости в выделении ртутьорганического соединения и оба процесса могут быть проведены непосредственно один за другим.

Оксимеркурирование алкенов, по-видимому, начинается с атаки катиона $AcOHg^+$ и образования в качестве интермедиата циклического меркуриниевого катиона (аналога галогенониевого иона), который затем раскрывается в результате нуклеофильной атаки

водой по наиболее замещенному атому углерода С-2:

$$RCH{=}CH_2 + \overset{\oplus}{Hg}OAc \rightarrow \underset{\substack{\overset{\oplus}{Hg} \\ | \\ OAc}}{RCH{-}CH_2} \xrightarrow{H_2O}$$

меркуриниевый ион

$$\rightarrow \overset{OH}{\overset{|}{R}CH}{-}CH_2HgOAc + \overset{\oplus}{H}.$$

Для получения простых эфиров более эффективны по сравнению с ацетатом ртути трифторацетат ртути $Hg(OCOCF_3)_2$ или трифлат ртути $Hg(OSO_2CF_3)_2$:

$$\text{циклогексен} \xrightarrow[\text{2) } NaBH_4]{\text{1) } Hg(OCOCF_3)_2;\ CH_3{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}H{-}CH_3} C_6H_{11}{-}O{-}\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}{-}CH_3$$

(98%)

Присоединение солей ртути к алкенам представляет собой наиболее яркий пример реакции сопряженного присоединения к двойной связи, где роль внешнего нуклеофильного агента выполняет растворитель. По этой причине процесс часто называют реакцией *сольватомеркурирования (сольвомеркурирования)*. Стереохимия двойного процесса оксимеркурирования–демеркурирования зависит от стереохимического результата каждой отдельной стадии. Для оксимеркурирования как и для других реакций с участием циклического катиона, характерно анти-присоединение. Однако радикальное демеркурирование не отличается высокой стереоселективностью, поэтому весь процесс в целом то же нестереоспецифичен.

5.4.3.ж. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СУЛЬФЕНГАЛОГЕНИДОВ

Взаимодействие ковалентных сульфенгалогенидов (старое название — сульфенилгалогениды) RSCl и RSBr с алкенами длительное время считалось одной из самых простых Ad_E-реакций алкенов. Присоединение сульфенгалогенидов дает β-галогентиоэфиры с выходами, близкими к количественному. При этом не наблюдается образование продуктов сопряженного присоединения растворителя, даже уксусной кислоты или ацетонитрила, и не осуществляются скелетные перегруппировки. Стереохимия реакции присо-

единения RSCl и RSBr практически всегда соответствует анти-присоединению групп RS- и галогена, а ее региоселективность — преимущественному антимарковниковскому присоединению для терминальных алкенов (1-алкенов):

$$R^1CH{=}CH_2 + R^2SCl \rightarrow R^1\underset{\displaystyle SR^2}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2Cl.$$

Например:

$$\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3CH}}{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + n\text{-}NO_2C_6H_4SCl \xrightarrow{CHCl_3}$$

$$\rightarrow \underset{(63\%)}{CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2\underset{\displaystyle SC_6H_4NO_2\text{-}n}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2Cl} + \underset{(37\%)}{CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_2SC_6H_4NO_2\text{-}n}.$$

Для замещенных стиролов, однако, присоединение сульфенгалогенидов протекает в полном соответствии с правилом Марковникова. Для этой реакции без серьезной аргументации был предложен механизм с участием мостикового эписульфониевого иона:

$$>C{=}C< + RSCl \rightarrow >C\overset{}{—}C<\ (\text{мостик } \overset{+}{S}{-}R)\ Cl^- \xrightarrow{Cl^-} >C(SR){-}C(Cl)<$$

эписульфониевый ион

С точки зрения общей методологии изучения Ad_E-процессов, такие особенности, как отсутствие сопряженного присоединения растворителя и скелетных перегруппировок, а также анти-марковниковская ориентация, должны были бы скорее рассматриваться как серьезные аргументы против образования мостикового катиона. Эти представления о механизме присоединения сульфенгалогенидов к алкенам были подвергнуты критике в работах Н. С. Зефирова и В. А. Смита. Они показали, что при присоединении к двойной связи ионно построенного реагента $RS^{\oplus}BF_4^{\ominus}$ или $RS^{\oplus}SbF_6^{\ominus}$ действительно образуется истинный эписульфониевый ион, который гладко раскрывается при действии самых разнообразных нуклеофильных агентов, таких как уксусная кислота, вода, спирты, тиолы, ацетонитрил и др. Раскрытие эписульфониевого

иона происходит в строгом соответствии с правилом Марковникова, т. е. нуклеофильный агент Nu: атакует более замещенный атом углерода:

$$R^1_2C{=}CH_2 + R^2\overset{\oplus}{S} \rightarrow R^1_2\underset{\overset{\oplus}{S}-R^2}{C{-}CH_2} \xrightarrow{Nu:} R^1_2C(Nu){-}CH_2SR^2.$$

Присоединение RSCl к *трет*-бутилэтилену характеризуется полным отсутствием скелетных перегруппировок, единственным продуктом реакции является $(CH_3)_3CCH(SR)CH_2Cl$. В противоположность этому при присоединении $RS^{\oplus}BF_4^{\ominus}$ к *трет*-бутилэтилену происходит 1,2-сдвиг метильной группы, характерный для реакции электрофильного присоединения других реагентов — хлора, галогеноводородов, воды. Присоединение RSCl и RSBr к *цис*- и *транс*-изомерам бутена-2, гексена-3 и других алкенов происходит стереоспецифично в широком интервале температур от −40 до +150°C, тогда как при присоединении катиона $RS^{\oplus}$ уже при +20°C происходит стереоконверсия и образуется смесь *трео*- и *эритро*-продуктов присоединения:

$$CH_3CH{=}CHCH_3 \;(цис) + ArSCl \xrightarrow[CH_3COOH]{-40^\circ-(+150^\circ)C} CH_3CH(SAr){-}CH(Cl)CH_3$$

анти-присоединение *трео*-

$$\text{эписульфониевый ион} \xleftarrow[-30^\circ C]{Ar\overset{\oplus}{S}} CH_3CH{=}CHCH_3\;(цис) \xrightarrow[+20^\circ C]{Ar\overset{\oplus}{S}} \text{цис-эписульфониевый ион} + \text{транс-эписульфониевый ион}$$

$$\xrightarrow{Nu:} CH_3{-}CH(SAr){-}CH(Nu){-}CH_3 \quad \text{трео-(>95\%)}$$

$$\xrightarrow{Nu:} CH_3{-}CH(SAr){-}CH(Nu){-}CH_3 \;(\text{трео-}) + CH_3{-}CH(SAr){-}CH(Nu){-}CH_3 \;(\text{эритро-})$$

Присоединение сульфенгалогенидов к алкенам в присутствии $LiClO_4$ характеризуется теми же особенностями (перегруппировки, сопряженное присоединение, присоединение по правилу Марковникова), что и присоединение иона $RS^{\oplus}$. Влияние перхлората лития на стереохимию и направление присоединения сульфенхлоридов получило название «допинг-эффекта». Таким образом, присоединение ионного $SR^{\oplus}X^{\ominus}$ и ковалентного реагентов к двойной связи осуществляется по различным механизмам и эписульфониевый ион в качестве интермедиата получается только при присоединении ионного реагента. Для наиболее полного описания механизма присоединения как ионных ($RS^{\oplus}$), так и ковалентных (RSCl) реагентов

Н. С. Зефировым и В. А. Смитом была предложена общая схема, предполагающая образование в качестве интермедиатов различных типов ионных пар, эписульфониевого иона и ковалентного сульфурана:

>C=C< + RSCl

>C=C< + $RS^{\oplus}$

$Y^{\ominus}$; $Y^{\ominus}$

$Cl^{\ominus}$; $Cl^{\ominus}$; $Y^{\ominus}$

ковалентный сульфуран

контактная ионная пара

сольватно-разделенная ионная пара

сольватно-разделенная ионная пара

свободный эписульфониевый ион

β-хлорсульфид

перегруппированные хлорсульфиды

продукты сопряженного присоединения внешнего нуклеофильного агента

Эта схема, в сущности, является расширенным приложением схемы Уайнстейна для описания реакций мономолекулярного нуклеофильного замещения S_N1-типа у насыщенного атома углерода (гл. 9). Приведенные выше данные по присоединению катиона $RS^{\oplus}$ и сульфенгалогенидов находятся в хорошем соответствии с последовательностью превращений, предполагаемой в данной схеме. Будущие исследования покажут, можно ли с ее помощью описывать закономерности, наблюдающиеся при присоединении к кратной связи других ковалентных электрофильных агентов — галогенов, галогеноводородов: R_2PCl, RSeCl в неполярной и малополярной среде. Вполне возможно, что анти-присоединение неполярных ковалентных хлора или брома к алкенам в неполярных растворителях (CCl_4, $CHCl_3$) осуществляется по механизму, в котором галогенониевый ион в качестве интермедиата вообще не образуется, а анти-присоединение достигается с участием интергалогенида типа Hal_n, где $n = 4, 6$ или даже восьми атомам галогена. Для присоединения галогеноводорода в малополярной среде это практически эквивалентно механизму без образования дискретного карбокатиона, который был описан в одном из предыдущих разделов этой главы.

5.4.3.з. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДРУГИХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

Многие другие электрофильные агенты также присоединяются по двойной связи алкенов. Среди них отметим бромазид $Br^{+\delta}N_3^{-\delta}$ и

йодазид $I^{+\delta}N_3^{-\delta}$, йодизоцианат $I^{+\delta}{-}N^{-\delta}{=}C{=}O$, диродан, хлористый нитрозил $Cl^{-\delta}{-}N^{+\delta}{=}O$, $C_6H_5I(OAc)_2$ и RSeCl. Присоединение IN_3, BrN_3, INCO и других псевдогалогенов, где азид-, изоцианат- и тиоцианат выполняют функцию галогенид-иона, по своему механизму, стерео- и региоселективности принципиально не отличается от присоединения несимметричных галогенов. Присоединение IN_3, BrN_3 и INCO имеет синтетическое значение, поскольку азидо-группа может быть восстановлена до амино-группы с помощью диборана B_2H_6 или каталитически водородом в присутствии палладия на карбонате бария. Сам йодазид получают в растворе в эфире при обработке азида серебра или натрия эфирным раствором йода или хлористого йода при 0–10°C:

$$C_6H_5CH{=}CH_2 \xrightarrow[(0-10^\circ C,\ \text{эфир})]{AgN_3+I_2} \underset{(70\%)}{C_6H_5{-}\underset{\substack{|\\ N=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N}}}{CH}{-}CH_2{-}I} \xrightarrow[2)\,HCl]{B_2H_6,\ \text{эфир}}$$

$$\rightarrow \underset{(50\%)}{C_6H_5{-}\underset{\substack{|\\ NH_2\cdot HCl}}{CH}{-}CH_2{-}I}$$

Йодазид IN_3 стерео- и региоселективно по Марковникову присоединяется к двойной связи, причем стереохимия реакции соответствует анти-присоединению. Образующиеся *транс*-β-йодалкилазиды при восстановлении с помощью алюмогидрида лития превращаются в азиридины — соединения с трехчленным циклом и одним атомом азота:

$$\text{H(CH}_3\text{)C=C(CH}_3\text{)H} \xrightarrow[\text{эфир}]{AgN_3;\ I_2} \text{N}_3\text{(H)(CH}_3\text{)C–C(CH}_3\text{)(H)I} \xrightarrow[\text{эфир}]{LiAlH_4} \text{H(CH}_3\text{)C–C(CH}_3\text{)H (цикл с NH)}$$

Йодизоцианат I–N=C=O. Это соединение получается при взаимодействии легко доступного цианата серебра с йодом в эфире. В отличие от взрывоопасного йодазида этот реагент достаточно стабилен и может быть выделен в индивидуальном виде. Иодизоцианат стереоспецифично присоединяется по двойной связи алкенов с образованием 2-йодалкилизоцианатов, которые превращаются в карбаматы в результате присоединения метанола или другого спирта (гл. 21). При взаимодействии 2-йодкарбамата с гидроксидом натрия происходит циклизация с последующим щелочным гид-

ролизом сложноэфирной группы. Конечным продуктом этой цепи превращения оказывается азиридин (азациклопропан):

$$2AgNCO + 2I_2 \xrightarrow[\text{эфир; } 0^\circ C]{} 2I{-}\ddot{N}{=}C{=}O + 2AgI.$$

$$\text{циклогексен} + I{-}\ddot{N}{=}C{=}O \xrightarrow{\text{эфир; } 0^\circ C} \text{транс-1-иод-2-изоцианатоциклогексан} \xrightarrow{CH_3OH} \text{транс-1-иод-2-}(\ddot{N}H{-}C(=O){-}OCH_3)\text{циклогексан (карбамат)} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[H_2O;\ 20^\circ C;\ 2\ \text{дня}]{NaOH} \left[\text{анион } \overset{\ominus}{\ddot{N}}{-}C(=O)OCH_3 \text{ замещает I}\right] \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}{>}N{-}C(=O){-}OCH_3 \xrightarrow[H_2O;\ 100^\circ C]{NaOH}$$

$$\longrightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_{10}{>}N{-}C(=O){-}OH\right] \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}{>}NH + CO_2$$

(90%) 2,3-тетраметиленазиридин

Таким образом, присоединение йодизоцианата к двойной связи открывает простой и вполне доступный путь к синтезу азиридинов — наиболее простых азотистых гетероциклических соединений. Присоединение к двойной связи алкилселенхлорида RSeCl с точки зрения механизма и региоселективности ничем принципиально не отличается от присоединения сульфенгалогенидов (разд. 5.4.3.ж).

Присоединение хлористого нитрозила к алкенам приводит к образованию трех типов аддуктов в зависимости от строения алкена и условий проведения реакции. Первоначально всегда образуется β-галогенонитрозосоединение, но оно стабильно только в том случае, когда нитрозогруппа находится при третичном атоме углерода. Если же нитрозогруппа находится при вторичном или первичном углеродном атоме, нитрозосоединение легко изомеризуется в оксим в результате прототропного превращения:

$$\text{циклогексен} + NOCl \xrightarrow[0-5^\circ C]{CHCl_3} \text{2-хлор-1-нитрозоциклогексан (Cl, H, }{-}N{=}O) \longrightarrow \text{2-хлорциклогексаноноксим (Cl, =NOH)} \xrightarrow{\overset{\oplus}{H};\ H_2O} \text{2-хлорциклогексанон (Cl, =O)}$$

Гидролиз оксимов приводит к получению кетона. Двухстадийный процесс присоединения NOCl к циклоалкенам с последующим кислотным гидролизом является одним из методов получения α-хлорциклоалканонов. В случае простых алкенов β-галогенонитрозосоединение окисляется под действием нитрозилхлорида до β-галогенонитросоединения. Стереохимия присоединения хлористого нитрозила к двойной связи легко изменяется даже при изменении природы растворителя. Так, например, в жидкой двуокиси

серы SO_2 наблюдается *анти*-присоединение к циклогексену, тогда как в трихлорэтилене имеет место *син*-присоединение.

Существует несколько способов увеличения «эффективности электрофильности» реагента, присоединяющегося к двойной связи алкена по ионному механизму. Один из них заключается в замене частицы Y в реагенте $X^{\delta+}-Y^{\delta-}$ на более электроотрицательную группу или анион $Y^-=BF_4^-$; SbF_6^-; ClO_4^-; FSO_3^-. Такое резкое возрастание «эффективной электрофильности» реагента происходит, например, при замене сульфенилхлорида RSCl на $RS^+BF_4^-$ или $RS^+SbB_6^-$ (см. выше) или при переходе от ацетата ртути $(CH_3COO)_2Hg$ к $(CF_3COO)_2Hg$ или к $(CF_3SO_3)_2Hg$. Другой путь увеличения электрофильности реагента состоит в электрофильном катализе кислотой Льюиса. Эта идея лежит в основе реакций электрофильного присоединения к двойной связи алкена, катализируемых оксидом серы (VI) (Н. С. Зефиров, Н. В. Зык, А. С. Козьмин, 1982). Первоначально SO_3 действует как кислота Льюиса, затем происходит перегруппировка аддукта $XY^{\oplus}$: $SO_2O^{\ominus}$ в $X-OSO_2Y$, что формально соответствует внедрению серного ангидрида по связи X—Y с образованием нового реагента:

$$X^{\delta+}-Y^{\delta-}+SO_3 \rightarrow XY^{\oplus}:SO_2O^- \rightarrow X^{\delta+}-O^{\delta-}-SO_2Y.$$

Связь $X^{\delta+}-O^{\delta-}$ в $X-O-SO_2-Y$ гораздо более полярна, чем связь $X^{\delta+}-Y^{\delta-}$, и такой сульфонат оказывается более сильным электрофилом, чем исходный реагент X—Y, например:

$$Cl_2+SO_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{-78°C} Cl-O-S(=O)_2-Cl;$$

$$ClOC_2H_5+SO_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{-78°C} ClOS(=O)_2-OC_2H_5;$$

$$R_2NCl+SO_3 \rightarrow R_2NS(=O)_2-OCl;$$

$$R-S-S-R+SO_3 \rightarrow RS-S(=O)_2-O-SR.$$

В этих модифицированных реагентах атом хлора или группа SR оказывается положительным концом диполя и выполняет роль

электрофильной частицы:

$$Cl^{\delta+}\!-\!O^{\delta-}\!-\!SO_2Cl \;+\; \bigcirc \xrightarrow[CH_2Cl_2]{-78^\circ C} \text{(Cl, }OSO_2Cl\text{)}$$

$$Cl^{\delta+}\!-\!O^{\delta-}\!-\!SO_2OC_2H_5 + \textit{н}\text{-}C_4H_9CH{=}CH_2 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{-60^\circ C} \underset{(56\%)}{\textit{н}\text{-}C_4H_9CH(OSO_2OC_2H_5)-CH_2Cl} + \underset{(15\%)}{\textit{н}\text{-}C_4H_9CH(Cl)-CH_2OSO_2OC_2H_5}$$

N,N-диалкилхлорамины R_2NCl и дисульфиды RSSR присоединяются к двойной связи по радикальному механизму (см. следующий раздел), однако модификация их с помощью SO_3 изменяет механизм с радикального на электрофильный:

$$\textit{н}\text{-}C_4H_9CH{=}CH_2 + (C_2H_5)_2N\text{-}Cl + SO_3 \xrightarrow{CH_2Cl_2} \textit{н}\text{-}C_4H_9-CH(OSO_2N(C_2H_5)_2)-CH_2Cl \quad (88\%),$$

$$\bigcirc + \square N\text{-}Cl + SO_3 \xrightarrow{CH_2Cl_2} \text{(Cl, }OSO_2-N\square\text{)} \quad (90\%),$$

$$\textit{н}\text{-}C_5H_{11}CH{=}CH_2 + C_6H_5S\text{-}SC_6H_5 + SO_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2-CH_3CN]{-78^\circ C} \textit{н}\text{-}C_5H_{11}CH(NH-C(=O)-CH_3)-CH_2-SC_6H_5$$

$$\bigcirc + C_6H_5S-SC_6H_5 + SO_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2\text{-}CH_3CN]{-78^\circ C} \text{(}SC_6H_5\text{, }NHC(O)CH_3\text{)}$$

$$C_6H_5S-N(C_2H_5)_2 + SO_3 + \bigcirc \xrightarrow{CH_2Cl_2} \text{(}SC_6H_5\text{, }OSO_2\text{-}N(C_2H_5)_2\text{)}$$

5.4.4. РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ АЛКЕНОВ

5.4.4.а. РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ HBr, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПЕРЕКИСЯМИ, И РОДСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Присоединение бромистого водорода к алкенам резко отличается от присоединения остальных галогеноводородов — HF, HCl и HI. В зависимости от условий при присоединении HBr к несимметричным алкенам образуются продукты присоединения или в соответствии с правилом Марковникова, или против правила Марковникова. До 1933 г. причины этой аномалии были совершенно не ясны и результаты различных групп исследователей по присоединению HBr находились в резком противоречии друг с

другом. Нередко конечными продуктами оказывалась смесь обоих изомерных бромидов. Так, например, при присоединении бромистого водорода к бромистому аллилу (3-бромпропену) в присутствии следов воздуха образуется смесь 1,2- и 1,3-дибромпропанов или даже преимущественно 1,3-дибромпропан:

$$BrCH_2CH{=}CH_2 + HBr_{ж} \rightarrow BrCH_2CH_2CH_2Br + CH_3\underset{\underset{Br}{|}}{C}H{-}CH_2Br.$$

Рациональное объяснение аномального присоединения бромистого водорода к алкенам было дано М. Карашем и Ф. Майо в 1933 г. Они обнаружили, что при полном отсутствии кислорода в исходных реагентах и растворителе гидробромирование алкенов строго подчиняется правилу Марковникова и, следовательно, осуществляется по механизму электрофильного присоединения по двойной связи, описанному в предыдущих разделах этой главы. В присутствии кислорода или различных перекисных добавок, таких как перекись бензоила,

$$C_6H_5C(=O){-}O{-}O{-}C(=O){-}C_6H_5$$

гидроперекись *трет*-бутила $(CH_3)_3C{-}O{-}OH$, H_2O_2 и т. д., механизм реакции изменяется с электрофильного на радикальный, что приводит к полному изменению региоселективности гидробромирования алкена, которое теперь происходит против правила Марковникова:

$$RCH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{или перекиси}]{\text{кислород}} RCH_2CH_2Br.$$

Присоединение бромистого водорода, инициируемое кислородом или перекисями, осуществляется по цепному радикальному механизму. Инициирование радикальной цепи заключается в образовании атома брома, который вызывает развитие радикальной цепи:

зарождение цепи:

$$C_6H_5C(=O){-}O{-}O{-}C(=O){-}C_6H_5 \xrightarrow{h\nu \text{ или } t} 2C_6H_5C(=O){-}O\cdot$$

$$2C_6H_5C(=O){-}O\cdot + HBr \rightarrow 2C_6H_5C(=O){-}OH + Br\cdot$$

развитие цепи:

$$Br\cdot + RCH{=}CH_2 \rightarrow R\dot{C}HCH_2Br + \Delta H^\circ \ (\Delta H^\circ = -9 \text{ ккал/моль})$$

$$R\dot{C}HCH_2Br + HBr \rightarrow RCH_2CH_2Br + Br\cdot + \Delta H^\circ$$
$$(\Delta H^\circ = -7 \text{ ккал/моль}).$$

Образование радикала Br· при зарождении цепи происходит в результате взаимодействия кислорода или, что более эффективно, перекисного радикала с бромистым водородом. С чисто энергетической точки зрения образование $C_6H_5{-}COOH$ и Br· гораздо выгоднее, чем образование C_6H_5COOBr и H·, поскольку энергия связи O—H значительно превышает энергию связи O—Br, и, следовательно, в радикальном процессе образование $C_6H_5C(=O)OH$ и Br· предпочтительнее. Обе стадии развития цепи экзотермичны и характеризуются низкой энергией активации, что облегчает развитие цепного процесса. Атом брома присоединяется к концевому атому углерода алкена с образованием наиболее замещенного вторичного радикала. Аналогично карбокатионам вторичные алкильные радикалы стабильнее первичных (гл. 4). Поэтому в первой стадии развития цепи образуется только вторичный радикал $R\dot{C}HCH_2Br$, но не первичный радикал $RCHBrR\dot{C}H_2$. В конечном итоге это приводит к антимарковниковскому продукту радикального гидробромирования RCH_2CH_2Br. Это не должно вызывать удивления, если принять во внимание, что радикал брома в этой реакции выполняет ту же роль, что и протон в реакции электрофильного присоединения галогеноводородов к алкену:

$$CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH \xrightarrow[\text{перекись бензоила}]{HBr;\,h\nu} BrCH_2CH_2(CH_2)_8COOH.$$

Аномальное гидрогалогенирование, инициируемое перекисями, характерно для присоединения HBr, но не HCl, HI или HF. Энергия связи C—I настолько мала, что присоединение радикала I· к двойной связи в первой стадии развития цепи эндотермично и требует высокой энергии активации:

$$RCH{=}CH_2 + I\cdot \rightarrow RR\dot{C}HCH_2I + \Delta H^\circ, \ \Delta H^\circ = +5 \text{ ккал/моль},$$

хотя вторая стадия развития цепи экзотермична:

$$R\dot{C}HCH_2I + HI \rightarrow RCH_2CH_2I + I\cdot + \Delta H^\circ, \ \Delta H^\circ = -24 \text{ ккал/моль}.$$

При радикальном присоединении HCl и особенно HF к двойной связи, напротив, вторая стадия развития цепи характеризуется поглощением тепла, поскольку энергия связи HCl очень высока (103,2 ккал/моль).

$$RCH{=}CH_2 + Cl\cdot \rightarrow R\dot{C}HCH_2Cl + \Delta H^\circ,\ \Delta H^\circ = -22\ \text{ккал/моль},$$

$$R\dot{C}HCH_2Cl + HCl \rightarrow RCH_2CH_2Cl + Cl\cdot + \Delta H^\circ,$$
$$\Delta H^\circ = +8\ \text{ккал/моль}.$$

Цепные радикальные процессы осуществляются легко только в том случае, когда обе стадии развития радикальной цепи экзотермичны. Наличие эндотермичной стадии соответствует медленной и обратимой реакции с быстрым обрывом цепи. Поэтому в обычных условиях радикальное присоединение HF, HCl и HI к двойной связи не происходит.

Ряд других соединений с подходящей энергией связи может присоединяться к двойной связи по радикальному механизму, подобному радикальному присоединению HBr к алкенам. Известны многочисленные примеры присоединения к алкенам сероводорода, тиолов, дисульфидов, четыреххлористого и четырехбромистого углерода, $CBrCl_3$:

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + H_2S \xrightarrow[0^\circ]{h\nu} \underset{(68\%)}{CH_3CH_2CHCH_2SH} +$$
$$+ \underset{(12\%)}{CH_3CH_2CH_2CH_2S{-}CH_2CH_2CH_2CH_3};$$

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_3CH_2SH \xrightarrow{100^\circ C;\,O_2} \underset{(94\%)}{(CH_3)_2CHCH_2{-}S{-}CH_2CH_3}.$$

Дисульфиды, CCl_4 и CBr_4, легко реагируют с алкенами в присутствии перекисей, инициирующих радикальные процессы, с образованием аддуктов состава 1 : 1.

$$CH_3CH{=}CH_2 + CF_3S{-}S{-}CF_3 \xrightarrow{h\nu} CF_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}S{-}CF_3;\ (100\%)$$

$$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2 + CCl_4 \xrightarrow[\text{перекись бензоила}]{t} \underset{(75\%)}{CH_3(CH_2)_5\,CHClCH_2CCl_3};$$

$$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2 + CBr_4 \xrightarrow[75^\circ]{h\nu} CH_3(CH_2)_5{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2CBr_3;\ (88\%)$$

$$ROOR \xrightarrow{t} 2RO\cdot,$$

$$RO\cdot + BrCBr_3 \rightarrow ROBr + \cdot CBr_3,$$

$$\cdot CBr_3 + CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_5{-}\dot{C}HCH_2{-}CBr_3,$$

$$CH_3(CH_2)_5{-}\dot{C}HCH_2{-}CBr_3 + CBr_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3(CH_2)_5{-}\underset{\substack{|\\ Br}}{CH}{-}CH_2{-}CBr_3 + \dot{C}Br_3.$$

В некоторых случаях, особенно для самого этилена, такие реакции приводят к сложной смеси продуктов так называемой теломеризации, где промежуточно образующийся радикал присоединяет одну за другой несколько молекул этилена:

$$\cdot CCl_3 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow Cl_3CCH_2\dot{C}H_2 \xrightarrow{CH_2=CH_2}$$

$$\rightarrow Cl_3CCH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 \xrightarrow{CH_2=CH_2} CCl_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{n(CH_2=CH_2)} CCl_3(CH_2CH_2)_{n+2}CH_2\dot{C}H \xrightarrow{CCl_4}$$

$$\rightarrow \underset{\text{теломер}}{\cdot CCl_3(CH_2CH_2)_{n+2}CH_2CH_2Cl} + \cdot CCl_3 \text{ и т. д.}$$

$$nCH_2{=}CH_2 + CCl_4 \xrightarrow[110^\circ C;\ \text{перекись}]{H_2O} Cl(CH_2CH_2)_nCCl_3,$$

где $n = 1$ (9%); $n = 2$ (57%); $n = 3$ (24%).

В процессах теломеризации преобладают продукты со сравнительно низкой молярной массой, соответствующей низким значениям $n < 5$ вследствие легкости обрыва радикальной цепи.

5.4.4.6. АЛЛИЛЬНОЕ БРОМИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ N-БРОМСУКЦИНИМИДОМ ПО К. ЦИГЛЕРУ

В 1942 г. Карл Циглер воспроизвел раннюю работу А. Воля по бромированию алкенов и показал, что реакция алкенов с N-бромсукцинимидом в CCl_4, инициированная перекисями, является общим методом бромирования алкенов в так называемое аллильное положение (аллильным называется атом углерода в α-положении по отношению к двойной связи). N-Бромсукцинимид (NBS) полу-

чается при взаимодействии сукцинимида (имида янтарной кислоты) с бромом в щелочной среде:

$$\begin{matrix} CH_2-C{=}O \\ | \quad\quad \rangle NH \\ CH_2-C{=}O \end{matrix} + Br_2 + NaOH \xrightarrow[H_2O]{0-5°C} \begin{matrix} CH_2-C{=}O \\ | \quad\quad \rangle N-Br \\ CH_2-C{=}O \end{matrix} + NaBr + H_2O.$$

NBS селективно бромирует и циклические алкены только по аллильному атому углерода:

$$\text{циклогексен} + HBS \xrightarrow[CCl_4,\ 80°C]{(PhCOO)_2} \text{3-бромциклогексен (Br)} + \begin{matrix} CH_2-C{=}O \\ | \quad\quad \rangle NH \\ CH_2-C{=}O \end{matrix}$$

$$CH_3(CH_2)_4CH_2CH{=}CH_2 + NBS \xrightarrow[CCl_4,\ 80°C]{h\nu}$$

$$\rightarrow \underset{(17\%)}{CH_3(CH_2)_4-\underset{|\atop Br}{CH}-CH{=}CH_2} + \underset{(45\%)\ \textit{цис/транс}=1:1}{CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2Br} +$$

$$+ \begin{matrix} CH_2-C{=}O \\ | \quad\quad \rangle NH \\ CH_2-C{=}O \end{matrix}$$

$$\underset{\textit{транс-}}{C_6H_5CH{=}CH-CH_3} + NBS \xrightarrow[CCl_4]{h\nu} \underset{(75\%)\ \textit{транс-}}{C_6H_5CH{=}CHCH_2Br}$$

Как можно объяснить бромирование исключительно в аллильное положение и как объяснить образование при бромировании октена-1 сразу двух продуктов, из которых в одном произошло изменение положения двойной связи? Ответ на этот вопрос сводится к рассмотрению особой стабильности аллил-радикала. Бромирование алкенов по Циглеру с NBS представляет собой цепной радикальный процесс с участием атома брома. Атом брома образуется при фотолизе или термической гомолитической диссоциации молекулярного брома, образующегося в очень низкой концентрации из NBS и

следов HBr, или за счет термического разложения NBS:

$$HBr + (CH_2CO)_2NBr \rightarrow Br_2 + (CH_2CO)_2NH$$

$$Br_2 \xrightleftharpoons{h\nu \text{ или } t} 2Br\cdot,$$

$$Br\cdot + R-CH_2-CH=CH_2 \rightarrow HBr + R\dot{C}H-CH=CH_2,$$

аллильный радикал

$$R-\dot{C}H-CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow R-CH(Br)-CH=CH_2 + Br\cdot \text{ и т.д.}$$

Направление радикального галогенирования определяется относительной стабильностью радикала, образующегося в качестве интермедиата (гл. 4). Бромирование алкенов в аллильное положение определяется более низкой энергией C–H-связи в аллильном положении по сравнению с энергией C–H-связи обычной метиленовой или метильной группы. Эти данные были приведены в главе 4 и для большей наглядности приведены на примере 4-метилциклогексена:

(первичный)
H H
(вторичный)
95 ккал/моль H
C H
98 ккал/моль
(аллильный) H
87 ккал/моль
108 ккал/моль
H
(винильный)

Из них следует, что аллильный радикал стабильнее вторичного алкильного радикала на ~ 8 ккал/моль, на 11 ккал/моль стабильнее первичного алкильного радикала и на 20 ккал/моль стабильнее винильного радикала. Циклогексен как симметричный алкен образует, естественно, только один продукт замещения водорода на бром в аллильном положении. Такие аллильные галогениды особенно важны для синтеза сопряженных диенов при дегидрогалогенировании (гл. 7):

$$\text{3-бромциклогексен (Br)} \xrightarrow[(CH_3)_3C-OH;\ 80°C]{(CH_3)_3CO^- K^+} \text{циклогексадиен}$$

Вместо N-бромсукдинимида можно использовать N-хлорсукцинимид, который хлорирует алкены по аллильному положению. Ре-

акцией, родственной аллильному галогенированию по Циглеру, является прямое газообразное хлорирование пропилена на 400–500°C (Д. М. Львов, 1884 г.):

$$CH_3CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{400-500^\circ C} ClCH_2CH{=}CH_2 + HCl.$$

В настоящее время эта реакция лежит в основе промышленного способа получения хлористого аллила в больших количествах. В таких условиях присоединение хлора к двойной связи становится обратимой реакцией, где равновесие сильно смещено в сторону исходных реагентов. С этой реакцией успешно конкурирует прямое радикальное замещение водорода в аллильном положении:

$$Cl_2 \overset{t}{\rightleftharpoons} 2Cl\cdot,$$
$$CH_2{=}CHCH_3 + Cl \rightarrow HCl + CH_2{=}CH{-}CH_2\cdot,$$
$$CH_2{=}CHCH_2\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_2{=}CHCH_2Cl + Cl \text{ и т. д.}$$

Аллилхлорид используется для получения эпихлоргидрина $CH_2\underset{O}{\text{—}}CH{-}CH_2Cl$ и соединений с аллильной группой. Таким образом, реакции радикального замещения водорода в аллильном положении, как и реакции радикального присоединения по двойной связи, столь же типичны для алкенов, как и процессы электрофильного присоединения по кратной связи.

5.4.5. ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ

Реакции окисления алкенов целесообразно подразделить на две большие группы: 1) реакции, в которых сохраняется углеродный скелет, 2) реакции окислительной деструкции углеродного скелета молекулы по двойной связи. К первой группе реакций относятся эпоксидирование, а также гидроксилирование, приводящее к образованию вицинальных *транс*- или *цис*-гликолей. Другая группа включает озонолиз и реакции исчерпывающего окисления алкенов, приводящие к образованию различного рода карбонильных соединений и карбоновых кислот. Мы последовательно рассмотрим обе эти важные группы реакций.

5.4.5.а. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЛКЕНОВ С СОХРАНЕНИЕМ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА

1. Эпоксидирование (реакция Н. А. Прилежаева, 1909 г.)

Ациклические и циклические алкены при взаимодействии с перкислотами (надкислотами) $RC\begin{smallmatrix}{\nearrow}O\\ \searrow O{-}OH\end{smallmatrix}$ в неполярной, индиффе-

рентной среде образуют окиси алкенов — эпоксиды, поэтому сама реакция носит название *реакции эпоксидирования.*

$$RCH{=}CH_2 + R^1C(=O)OOH \xrightarrow[\text{или } CH_2Cl_2]{\text{эфир, бензол}} R{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2} + R^1{-}C(=O)OH$$

перкислота (надкислота) — эпоксиды (оксираны)

Согласно современной номенклатуре ИЮПАК, трехчленный цикл с одним атомом кислорода носит название оксиран.

Эпоксидирование алкенов следует рассматривать как синхронный, согласованный процесс, в котором не участвуют ионные интермедиаты типа гидроксильного катиона OH^+. Эпоксидирование алкенов представляет собой процесс *син*-присоединения одного атома кислорода по двойной связи с полным сохранением конфигурации заместителей при двойной связи:

мета-хлорпербензойная кислота

$$\text{цис-}RCH{=}CHR' + m\text{-}ClC_6H_4CO_3H \xrightarrow{CH_2Cl_2} \text{цис-оксиран} + m\text{-}ClC_6H_4COOH$$

$$\text{транс-}RCH{=}CHR' + m\text{-}ClC_6H_4CO_3H \xrightarrow{CH_2Cl_2} \text{транс-оксиран} + m\text{-}ClC_6H_4COOH$$

Для эпоксидирования был предложен механизм, характерный для согласованных процессов (см. гл. 25):

$$R^1CH{=}CHR^2 + R^3C(=O){-}O{-}OH \longrightarrow [\text{переходное состояние}] \longrightarrow \text{замещенный оксиран} + O{=}C(R^3){-}OH$$

замещенный оксиран

В качестве эпоксидирующих агентов используются следующие перкислоты: пербензойная, *м*-хлорпербензойная, моноперфталевая, перуксусная, пертрифторуксусная и пермуравьиная. Перкислоты ароматического ряда применяют в виде индивидуальных реагентов, тогда как перкислоты алифатического ряда — CH_3CO_3H, CF_3CO_3H и HCO_3H — не выделяют индивидуально и используют сразу после

их образования при взаимодействии 30- или 90%-й перекиси водорода и соответствующей карбоновой кислоты. Пербензойную и *мета*-хлорпербензойную кислоты в настоящее время получают окислением соответственно бензойной и *мета*-хлорбензойной кислот 70%-й перекисью водорода в растворе метансульфокислоты:

$$C_6H_5COOH + H_2O_2 \xrightarrow{CH_3SO_3H;\ 25^\circ C} C_6H_5C(=O)O{-}OH\ (85{-}90\%) + H_2O$$

или из хлорангидридов кислот и перекиси водорода:

$$m\text{-}ClC_6H_4C(=O)Cl + H_2O_2 \xrightarrow[NaOH;\ H_2O\text{-диоксан}]{MgSO_4} m\text{-}ClC_6H_4C(=O)O{-}OH\ (70{-}75\%) + H_2O + NaCl$$

Моноперфталевую кислоту получают подобным методом из фталевого ангидрида и 30%-й перекиси водорода в водной щелочи:

$$\text{фталевый ангидрид} + H_2O_2 \xrightarrow[2)\ 20\%\text{-ая}\ H_2SO_4;\ 0^\circ C]{1)\ NaOH{-}H_2O;\ -5..-10^\circ C} o\text{-}HOOC{-}C_6H_4{-}C(=O)O{-}OH$$

Первоначально для получения оксиранов (эпоксидов) использовалась пербензойная или моноперфталевая кислоты:

$$C_6H_5CH{=}CH_2 + C_6H_5C(=O)O{-}OH \xrightarrow[0^\circ C]{CHCl_3} C_6H_5\overset{O}{CH{-}CH_2}\ (75\%) + C_6H_5COOH$$

моноперфталевая кислота + холестерилацетат $\xrightarrow{\text{эфир}}$ эпоксид холестерилацетата (87%) + фталевая кислота

Особенно удобен метод с использованием моноперфталевой кислоты. Моноперфталевая кислота хорошо растворима в эфире, тогда как один из продуктов реакции (фталевая кислота) совершенно нерастворим в эфире и о ходе реакции легко судить по количеству выделившейся кристаллической фталевой кислоты.

В настоящее время для эпоксидирования чаще всего используют *мета*-хлорпербензойную кислоту. В отличие от других перкислот она стабильна при хранении в течение длительного времени (до 1 года) и абсолютно безопасна при обращении. Выходы оксиранов, полученных при окислении ациклических и циклических алкенов *мета*-хлорпербензойной кислотой в растворе хлористого метилена, обычно очень высокие.

$$\text{циклогексен} + \textit{м-}ClC_6H_4CO_3H \xrightarrow[0^\circ C]{CH_2Cl_2} \text{эпоксициклогексан (80\%)} + \textit{м-}ClC_6H_4COOH$$

$$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2 + \textit{м-}ClC_6H_4CO_3H \xrightarrow[0^\circ C;\ CHCl_3]{} CH_3(CH_2)_5\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2}\ (90\%) + \textit{м-}ClC_6H_4COOH .$$

$$\underset{H}{\overset{CH_3}{}}C{=}C\underset{COOC_2H_5}{\overset{H}{}} + \textit{м-}ClC_6H_4CO_3H \xrightarrow{CH_2Cl_2;\ t^\circ} \underset{H}{\overset{CH_3}{}}C\overset{O}{-}C\underset{COOC_2H_5}{\overset{H}{}}\ (70\%)$$

Перкислоты часто генерируют прямо в реакционной смеси из 90%-й перекиси водорода и карбоновой кислоты в хлористом метилене.

$$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2 + \underset{(90\%\text{-ая})}{H_2O_2} + CH_3COOH \xrightarrow{CH_2Cl_2} \underset{(80\%)}{CH_3(CH_2)_5\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2}} + H_2O + CH_3COOH .$$

$$\underset{H}{\overset{C_6H_5}{}}C{=}C\underset{C_6H_5}{\overset{H}{}} + \underset{(90\%\text{-ая})}{H_2O_2} + CH_3COOH \xrightarrow{CH_2Cl_2} \underset{H}{\overset{C_6H_5}{}}C\overset{O}{-}C\underset{C_6H_5}{\overset{H}{}}\ (70\%) + H_2O + CH_3COOH .$$

$$\text{циклопентен} \xrightarrow[CH_2Cl_2]{CF_3CO_3H} \text{эпоксициклопентан (87\%)}$$

Алкены с двойной связью, сопряженной с карбонильной и карбоксильной группой или другим акцепторным заместителем, малоактивны, и для их окисления необходимо использовать более сильные окислители, такие как трифторперуксусную кислоту, получаемую из ангидрида трифторуксусной кислоты и 90%-й перекиси водорода в хлористом метилене. Альтернативный метод эпоксиди-

рования заключается во взаимодействии алкена с нитрилом и 90%-й перекисью водорода:

$$RC\equiv N + H_2O_2 \rightarrow R{-}C(=NH){-}O{-}OH$$

перимидокислота

$$R{-}C(=NH){-}O{-}OH + R^1CH{=}CH_2 \rightarrow R^1CH\overset{O}{\frown}CH_2 + R{-}C(=O){-}NH_2$$

Простейший оксиран — окись этилена — получают в промышленности окислением этилена кислородом в присутствии серебра как катализатора:

$$CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[250-300^\circ C]{Ag} CH_2{-}CH_2 \ (\text{через } O)$$

2. *анти*-Гидроксилирование

Трехчленное кольцо оксиранов легко раскрывается под действием самых разнообразных нуклеофильных реагентов. Эти реакции подробно будут обсуждаться в главе 11, посвященной ациклическим и циклическим простым эфирам. Здесь же будет рассмотрен только гидролиз эпоксидов. Гидролиз эпоксидов катализируется как кислотами, так и основаниями. В обоих случаях образуются вицинальные диолы, т. е. гликоли. При кислотном катализе в первой стадии происходит протонирование атома кислорода эпоксида с образованием циклического оксониевого катиона, который раскрывается в результате нуклеофильной атаки молекулы воды:

$$\text{эпоксид} + H^{\oplus} \underset{}{\overset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons}} \text{протонированный эпоксид} \underset{\text{медленно}}{\overset{HOH}{\rightleftharpoons}} [\text{переходное состояние}]^{\neq} \rightarrow \text{HO}{-}C{-}C{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \xrightarrow{\text{быстро}} \text{HO}{-}C{-}C{-}OH + H^{\oplus}$$

Ключевой стадией в раскрытии кольца, определяющей скорость всего процесса, является нуклеофильная атака водой на протонированную форму эпоксида. С точки зрения механизма этот процесс аналогичен раскрытию бромониевого иона при нуклеофильной атаке бромид-иона или другого нуклеофильного агента. С этих позиций стереохимическим результатом должно быть образование *транс*-гликолей при расщеплении циклических эпоксидов.

Действительно, при кислотно-катализируемом гидролизе циклогексеноксида или циклопентеноксида образуются исключительно *транс*-1,2-диолы:

(86 %)
транс-1,2-циклопентандиол

Таким образом, двухстадийный процесс эпоксидирования алкена с последующим кислотным гидролизом эпоксида суммарно соответствует реакции антигидроксилирования алкенов.

Обе стадии антигидроксилирования алкенов можно совместить, если алкен обрабатывать водной 30–70%-й перекисью водорода в муравьиной или трифторуксусной кислоте. Обе эти кислоты являются достаточно сильными для того, чтобы вызывать раскрытие эпоксидного цикла, поэтому их кислоты обычно используют для *анти*-гидроксилирования алкенов, например:

$$\xrightarrow[CH_2Cl_2]{CF_3CO_3H-H_2O_2} \quad (82\%)$$

$$z\text{-}CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow[HCOOH;\ t^\circ]{30\%\text{-ая } H_2O_2} CH_3(CH_2)_7\text{—}CH(OH)\text{—}CH(OH)\text{—}(CH_2)_7COOH \ (80\%)$$

олеиновая кислота

трео-9,10-дигидроксиоктадекановая кислота
трео-9,10-диоксистеариновая кислота

Раскрытие эпоксидного кольца, катализируемое основанием, также приводит к образованию *транс*-гликолей:

$$\xrightarrow{:OH^{\ominus}} \quad \xrightarrow{HOH}$$

транс-1,2-циклопентандиол

Следовательно, двухстадийный процесс эпоксидирования алкенов с последующим щелочным гидролизом эпоксидов также является реакцией *анти*-гидроксилирования алкенов.

Третий современный метод *анти*-гидроксилирования алкенов был предложен и разработан К. Прево (1933 г.). Алкен нагревают с йодом и бензоатом или ацетатом серебра в безводном бензоле или CCl_4. *транс*-Присоединение к двойной связи первоначально

приводит к образованию йодэфира, в котором йод далее замещается бензоат-ионом, и получается дибензоат гликоля.

$$RCH{=}CH_2 + I_2 + C_6H_5COOAg \longrightarrow \left[RCH{-}CH_2 \ (\overset{\oplus}{I}) \ C_6H_5COO^{\ominus} \right] \longrightarrow RCH(OCOC_6H_5){-}CH_2{-}I \xrightarrow{C_6H_5COO^{\ominus}} RCH(OCOC_6H_5){-}CH_2O{-}C(=O)C_6H_5$$

Реакция Прево в безводной среде приводит к образованию того же диола, что и эпоксидирование алкенов с последующим гидролизом:

$$z\text{-}CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow[2)\ NaOH-HOH]{1)\ I_2-C_6H_5COOAg;\ бензол;\ 80^\circ C} CH_3(CH_2)_7CH(OH){-}CH(OH){-}(CH_2)_7COOH \quad (75\%)$$

олеиновая кислота

трео-9,10-диоксиоктадекановая кислота (*трео*-9,10-диоксистеариновая кислота)

$$\text{циклогексен} \xrightarrow[бензол,\ 80^\circ C]{C_6H_5COOAg + I_2} \text{дибензоат транс-1,2-циклогександиола} \quad (44\%)$$

Таким образом, реакция Прево представляет собой более дорогостоящую модификацию других методов *анти*-гидроксилирования алкенов. Однако для чувствительных к действию кислот соединений этот метод имеет очевидные преимущества перед методом *анти*-гидроксилирования с помощью перекислот и последующего кислотного гидролиза эпоксида.

3. *син*-Гидроксилирование

Некоторые соли и оксиды переходных металлов в высших степенях окисления являются эффективными реагентами *син*-гидроксилирования двойной связи алкена, когда обе гидроксильные группы присоединяются с одной и той же стороны двойной связи. Окисление алкенов перманганатом калия — один из старейших методов *син*-гидроксилирования двойной связи — продолжает широко использоваться несмотря на свойственные ему ограничения. *цис*-Циклогександиол был впервые получен В. В. Марковниковым еще в 1878 г. гидроксилированием циклогексена водным раствором перманганата калия при 0°С.

$$\text{циклогексен} \xrightarrow[HOH;\ 0-5^\circ C;\ pH=7{,}5-8]{KMnO_4} \text{цис-циклогександиол}\ (37\%) + MnO_2 + KOH$$

Этот метод в дальнейшем получил развитие в работах русского ученого Е. Е. Вагнера, поэтому *син*-гидроксилирование алкенов под действием водного раствора перманганата калия носит название *реакции Вагнера.* Перманганат калия является сильным окислителем, способным не только гидроксилировать двойную связь, но и расщеплять образующийся вицинальный диол. Чтобы по возможности избежать дальнейшего расщепления гликолей, необходимо тщательно контролировать условия реакции. Наилучшие результаты достигаются при гидроксилировании алкенов в слабощелочной среде (pH~ 8) при 0–5°С разбавленным ~ 1%-м водным раствором $KMnO_4$. Тем не менее выходы гликолей обычно невелики (30–60%):

1,2-диметилциклопентен $\xrightarrow[H_2O\text{-ацетон; } 0-10°C]{KMnO_4}$ (45%)

цис-1,2-диметилциклопентандиол-1,2

$$ClCH_2CH(Cl)—CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{спирт-вода; } 0-10°C]{KMnO_4} ClCH_2—CH(Cl)—CH(OH)—CH_2OH \quad (56\%)$$

$$z\text{-}CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow[\text{вода; } 0-10°C;\ pH=8]{KMnO_4} CH_3(CH_2)_7—CH(OH)—CH(OH)—(CH_2)_7COOH \quad (81\%)$$

олеиновая кислота

эритро-9,10-диоксиоктадекановая кислота (*эритро*-9,10-диоксистеариновая кислота)

Первоначально при окислении алкенов перманганатом калия образуется циклический эфир марганцевой кислоты, который немедленно гидролизуется до вицинального диола:

$$R^1HC{=}CHR^2 + KMnO_4 \rightarrow \left[R^1HC(O)—C(O)HR^2 \text{ (O–Mn(=O)(OK)–O)} \right] \xrightarrow{HOH}$$

циклический эфир марганцевой кислоты

$$\xrightarrow{HOH} R^1HC(OH)—C(OH)HR^2 + MnO_2 + KOH.$$

Циклический эфир марганцевой кислоты как интермедиат никогда не был выделен, однако его образование следует из экспериментов с меченным ^{18}O перманганатом калия. К. Вайберг с сотрудниками (1957 г.) показали, что оба атома кислорода в

гликоле оказываются мечеными при окислении алкена $KMn^{18}O_4$. Это означает, что оба атома кислорода переходят от окислителя, а не из растворителя — воды, что находится в хорошем соответствии с предлагаемым механизмом.

Другой метод *син*-гидроксилирования алкенов под действием оксида осмия (VIII) OsO_4 был предложен Р. Криге в 1936 г. Тетраоксид осмия представляет собой бесцветное, кристаллическое вещество, хорошо растворимое в эфире, диоксане, пиридине и других органических растворителях. При взаимодействии тетраоксида осмия с алкенами в эфире или диоксане образуется черный осадок циклического эфира осмиевой кислоты — осмат, который легко может быть изолирован в индивидуальном виде. Присоединение OsO_4 к двойной связи заметно ускоряется в растворе пиридина. Разложение осматов до вицинальных гликолей достигается действием водного раствора гидросульфита натрия или сероводородом:

$$R^1(H)C{=}C(H)R^2 + OsO_4 \xrightarrow[\text{или пиридин}]{\text{эфир}} \text{осмат} \xrightarrow[\text{или } H_2S]{NaHSO_3-H_2O} R^1(H)C(OH){-}C(OH)(H)R^2 + (HO)_2OsO_2$$

Выходы продуктов *син*-гидроксилирования алкенов в этом методе значительно выше, чем при использовании перманганата в качестве окислителя. Важным достоинством метода Криге является отсутствие продуктов окислительного расщепления алкенов, характерного для перманганатного окисления:

$$\text{1,2-диметилциклопентен} + OsO_4 \xrightarrow{\text{пиридин}} \text{осмат} \xrightarrow[H_2O]{NaHSO_3} \text{цис-1,2-диметилциклопентан-1,2-диол (87\%)}$$

$$\text{циклогексен} \xrightarrow[2)\ NaHSO_3-H_2O]{1)\ OsO_4-\text{пиридин}} \text{цис-циклогексан-1,2-диол (98\%)}$$

$$\text{аценафтилен} \xrightarrow[2)\ NaHSO_3-H_2O]{1)\ OsO_4-\text{эфир}} \text{цис-аценафтен-1,2-диол (98\%)}$$

аценафтилен

Тетраоксид осмия — дорогой и труднодоступный реагент, к тому же он очень токсичен. Поэтому оксид осмия(VIII) используется для синтеза малых количеств труднодоступных веществ с целью получения наиболее высокого выхода диола. Для упрощения *син*-гидроксилирования алкенов под действием OsO_4 была разработана методика, позволяющая использовать лишь каталитические количества этого реагента. Гидроксилирование алкенов осуществляется с помощью перекиси водорода в присутствии OsO_4, например:

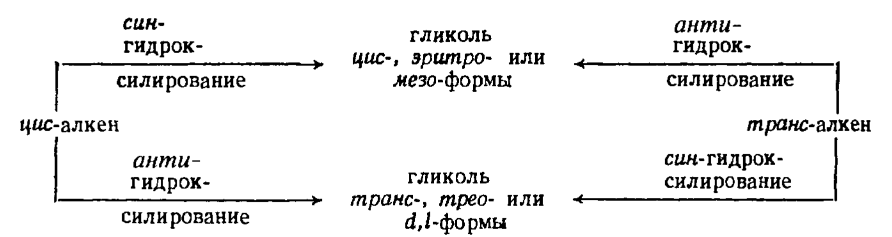
$$\text{циклогексен} + H_2O_2 \xrightarrow[0^\circ C;\ H_2O_2]{OsO_4} \text{цис-циклогександиол-1,2 (H, OH, OH, H)} \quad (58\%)$$

Интересно отметить, что высшие оксиды других переходных металлов (V_2O_5; WO_3, MoO_3 и др.) катализируют *анти*-гидроксилирование алкенов.

Р. Вудворд в 1958 г. предложил альтернативный трехстадийный способ *син*-гидроксилирования алкенов. Первоначально алкен превращают в *транс*-йодацетат в результате взаимодействия с йодом и ацетатом серебра в уксусной кислоте. Затем галоген замещают на оксигруппу при обработке водной уксусной кислотой при нагревании. Последняя стадия заключается в гидролитическом отщеплении ацетатной группы:

$$\text{циклогексен} \xrightarrow[\text{2) } CH_3COOH + H_2O\text{; 3) гидролиз}]{\text{1) } I_2;\ CH_3COOAg} \text{цис-циклогександиол-1,2 (H, OH, OH, H)} \quad (66\%)$$

В заключение этого раздела приведем стереохимические отношения между алкеном *цис*- или *транс*-конфигурации и конфигурацией образующегося вицинального гликоля, который может быть *цис*- или *транс*-изомером, *эритро*- или *трео*-формой, *мезо*- или *d*-, *l*-формой в зависимости от заместителей в алкене:



Аналогичные стереохимические отношения наблюдаются и в других реакциях *син*- или *анти*-присоединения по кратной связи водорода, галогеноводородов, воды, галогенов, гидридов бора и других реагентов.

5.4.5.б. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ АЛКЕНОВ

При окислении алкенов щелочным водным раствором перманганата калия при нагревании или раствором $KMnO_4$ в водной серной кислоте, а также при окислении алкенов раствором оксида хрома(VI) CrO_3 в уксусной кислоте или дихроматом калия и серной кислотой первоначально образующийся гликоль подвергается окислительной деструкции. Конечным результатом является расщепление углеродного скелета по месту двойной связи и образование в качестве конечных продуктов кетонов и (или) карбоновых кислот в зависимости от числа заместителей при двойной связи. Если оба атома углерода при двойной связи содержат только по одной алкильной группе, конечным продуктом исчерпывающего окисления будет смесь карбоновых кислот, тетразамещенный при двойной связи алкен окисляется до двух кетонов. Однозамещенные алкены с концевой двойной связью расщепляются до карбоновой кислоты и углекислого газа:

$$R^1CH{=}CHR^2 \xrightarrow[H_2SO_4+H_2O]{KMnO_4} \underset{\text{карбоновые кислоты}}{R^1COOH + R^2COOH}$$

$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2SO_4+H_2O]{K_2Cr_2O_7} RCOOH + CO_2$$

$$(R^1)(R^2)C{=}C(R^3)(R^4) \xrightarrow[H_2SO_4+H_2O]{KMnO_4} \underset{\text{кетон}}{(R^1)(R^2)C{=}O} + \underset{\text{кетон}}{O{=}C(R^3)(R^4)}$$

Реакции исчерпывающего окисления алкенов имеют ограниченное значение только для определения строения исходного алкена по продуктам деструктивного окисления. Эти реакции не играют заметной роли в синтезе кетонов и карбоновых кислот, поскольку выходы продуктов исчерпывающего окисления этим способом невелики[1]. Гораздо большее препаративное значение приобрела реакция озонолиза алкенов.

5.4.5.в. ОЗОНОЛИЗ АЛКЕНОВ

Реакция алкенов с озоном является важным методом окислительного расщепления алкена по двойной связи. В течение многих десятилетий эта реакция служила основным методом определения строения исходного углеводорода, а также находила применение в синтезе разнообразных карбонильных соединений. Реакция алкена

---

[1] Однако в условиях межфазного катализа (см. гл. 12) выходы продуктов окисления достигают 80–95% и эта разновидность окислительной деструкции нашла применение в органическом ситезе.

с озоном проводится пропусканием тока 5–10%-го раствора озона в кислороде в раствор алкена обычно в хлористом метилене или этилацетате при –80... – 100°С. Окончание реакции контролируется пробой на свободный озон с йодидом калия. Механизм этой своеобразной и сложной реакции установлен главным образом благодаря работам Р. Криге в 1950–1956 гг. Первым продуктом 1,3-диполярного циклоприсоединения к двойной связи является так называемый мольозонид (1,2,3-триоксолан). Этот аддукт нестабилен и далее разлагается с раскрытием цикла и образованием в качестве конечного продукта нормального озонида (1,2,4-триоксолана):

мольозонид (1,2,3-триоксолан)

озонид (1,2,4-триоксолан)

В настоящее время общепризнано, что превращение мольозонида в обычный озонид происходит по механизму расщепления — рекомбинации. Мольозонид претерпевает самопроизвольное раскрытие нестабильного 1,2,3-триоксоланового цикла с образованием карбонильного соединения и биполярного иона, которые далее реагируют между собой также по схеме 1,3-диполярного циклоприсоединения (подробнее о реакциях диполярного циклоприсоединения см. в гл. 25):

распад

рекомбинация

биполярный ион

альдегид

мольозонид

озонид

Приведенная схема перегруппировки мольозонида в нормальный озонид подтверждается тем, что если до полного образования озонида в реакционной смеси присутствует в качестве «перехватчика» биполярного иона другое карбонильное соединение, то образуются так называемые «смешанные озониды». Так, например, при озонолизе *цис*-стильбена в присутствии бензальдегида, меченного

изотопом ^{18}O, метка входит в состав эфирного, а не перекисного мостика озонида:

$$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5 + C_6H_5C(={}^{18}O)H \xrightarrow[CH_2Cl_2;\ -80^\circ C]{O_3} C_6H_5{-}\overset{}{CH}\langle O{-}O,\ {}^{18}O\rangle C(H)C_6H_5$$

Этот результат хорошо согласуется с образованием смешанного озонида при рекомбинации биполярного иона с меченым бензальдегидом:

$$^{18}\ddot{O}{=}C(H)C_6H_5 + C_6H_5CH{=}\overset{\oplus}{O}{-}\overset{\ominus}{O} \longrightarrow C_6H_5(H)C\langle O{-}O,\ {}^{18}O\rangle C(C_6H_5)H$$

Если при озонолизе в качестве растворителей используют спирты, например метанол, то биполярный ион, образующийся при расщеплении мольозонида, улавливается в форме α-гидроксипероксидного простого эфира. Это предотвращает дальнейшую рекомбинацию биполярного иона с карбонильным соединением, что позволяет выделить карбонильные соединения, образующиеся на стадии расщепления мольозонида:

$$R_2C{=}\overset{\oplus}{O}{-}\overset{\ominus}{O} + CH_3OH \rightarrow R_2{-}\underset{\displaystyle O{-}OH}{\underset{|}{C}}{-}OCH_3$$

$$C_6H_5CH{=}CH_2 + O_3 \xrightarrow[-78^\circ C]{CH_3OH} \underset{(31\%)}{C_6H_5\underset{\displaystyle O{-}OH}{\underset{|}{C}H}{-}OCH_3} + \underset{(23\%)}{\overset{\displaystyle O{-}CH_3}{\overset{|}{C}H_2}{-}O{-}OH} + \underset{(26\%)}{C_6H_5C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + \underset{(27\%)}{CH_2O}.$$

Несмотря на сложный механизм озонолиза, эта реакция до сих пор является главным методом расщепления двойных углерод-углеродных связей как с целью доказательства структуры алкена, так и для синтеза различных карбонильных соединений.

Озониды представляют собой очень нестабильные соединения, разлагающиеся со взрывом. Как правило, их не выделяют индивидуально, а расщепляют при действии разнообразных реагентов.

Следует различать восстановительное и окислительное разложение озонидов. При гидролизе озониды расщепляются на карбонильные соединения и перекись водорода. Перекись водорода окисляет альдегиды до карбоновых кислот – это так называемое *окислительное разложение озонидов:*

$$R^1(H)C(-O-O-)(-O-)C(H)R^2 + HOH \longrightarrow R^1(H)(OH)C-O-O-C(H)(OH)R^2 \longrightarrow R^1(H)C(OH)(O-OH) + O{=}C(H)R^2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R^1-C(=O)H + R^2C(=O)H + H_2O_2 \longrightarrow R^1COOH + R^2COOH .$$

Гораздо более важное значение имеет восстановительное расщепление озонидов. В качестве восстановителей используются цинк и уксусная кислота, трифенилфосфин или диметилсульфид. В этом случае конечными продуктами озонолиза оказываются альдегиды или кетоны в зависимости от строения исходного алкена:

1) $$н\text{-}C_6H_{13}CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ CH_3-S-CH_3]{1)\ O_3\ в\ CH_3OH;\ -78°C} н\text{-}C_6H_{13}C(=O)H\ (73\%) + CH_3-\overset{\oplus}{S}(O^{\ominus})CH_3 + H-C(=O)H$$

2) $$\text{2-метил-6-винилпиридин} \xrightarrow[2)\ Na_2SO_3-HOH]{1)\ O_3\ в\ CH_2Cl_2;\ -78°C} \text{6-метилпиридин-2-карбальдегид}\ (80\%) + H-C(=O)H$$

3) $$(CH_3CH_2)(H_3C)C{=}C(CH_3)H \xrightarrow[2)\ Zn-CH_3COOH]{1)\ O_3;\ CH_2Cl_2;\ -78°C} CH_3CH_2C(=O)CH_3\ (90\%) + CH_3CHO$$

4) $$\text{1-метилциклогексен} \xrightarrow[2)\ H_2/Pt]{1)\ O_3;\ CH_2Cl_2;\ -78°C} CH_3-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)H\ (85\%)$$

Механизм происходящих при этом превращений может быть представлен следующим образом:

$$R^1R^2C(-O-O-)(-O-)CR^3R^4 \xrightarrow{[H]} R^1R^2C(OH)-O-C(OH)R^3R^4 \longrightarrow R^1R^2C{=}O + R^3R^4C{=}O + H_2O$$

Таким образом, тетразамещенный при двойной связи алкен при озонолизе и последующем восстановительном разложении образует два кетона, тогда как тризамещенный алкен дает кетон и альдегид. Дизамещенный симметричный алкен при озонолизе образует два

альдегида, а алкены с концевой двойной связью — формальдегид:

$$z\text{-}CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3 \xrightarrow[2)\,Zn\,+\,CH_3COOH]{1)\,O_3\text{ в }CH_2Cl_2;\,-78^\circ C} \underset{(79\%)}{CH_3(CH_2)_7CHO} + OHC(CH_2)_7COOCH_3$$

$$\text{циклогексилиден}{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow[2)\,Zn{-}CH_3COOH{-}H_2O]{1)\,O_3\text{ в }CH_2Cl_2;\,-78^\circ C} \underset{(84\%)}{\text{циклогексанон}} + O{=}C(CH_3)_2$$

Интересной модификацией озонолиза является метод, где в качестве восстановителя озонида используется боргидрид натрия. В этом случае конечными продуктами реакции оказываются первичные или вторичные спирты, образующиеся при восстановлении соответственно альдегидов и кетонов:

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[2)\,NaBH_4;\,CH_3OH]{1)\,O_3;\,CH_2Cl_2;\,-78^\circ C} \underset{(95\%)}{CH_3CH_2CH_2{-}CH_2{-}OH}$$

$$\text{циклогексен} \xrightarrow[2)\,NaBH_4-CH_3OH]{1)\,O_3;\,CH_2Cl_2;\,-78^\circ C} \underset{(63\%)}{HOCH_2(CH_2)_4CH_2OH}$$

$$CH_3CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3 \xrightarrow[2)\,NaBH_4;\,CH_3OH]{1)\,O_3;\,CH_2Cl_2;\,-78^\circ C} CH_3CH_2OH + \underset{(91\%)}{HOCH_2(CH_2)_7COOCH_3}$$

Озонолиз алкенов — это сложный, трудоемкий и взрывоопасный процесс, требующий применения специальной аппаратуры. По этой причине были разработаны другие методы окислительного расщепления алкенов до карбонильных соединений и карбоновых кислот, которые с успехом заменяют реакцию озонолиза в синтетической практике.

Один из современных препаративных методов окислительной деструкции алкенов был предложен в 1955 г. Р. Лемье. В основе этого метода лежит гидроксилирование алкенов с помощью перманганата калия с последующим расщеплением вицинального гликоля перйодатом натрия $NaIO_4$ при pH$\sim$ 7–8. Перйодат сам по себе не взаимодействует с алкеном. Продуктами этого двухстадийного окислительного расщепления являются кетоны или карбоновые кислоты, поскольку альдегиды в этих условиях также окисляются до карбоновых кислот. В методе Лемье не возникает трудоемкой проблемы отделения одного из продуктов реакции —

двуокиси марганца, так как и двуокись марганца и манганат вновь окисляются перйодатом до перманганат-иона. Это позволяет использовать только каталитические количества перманганата калия. Ниже приведены некоторые типичные примеры окислительного расщепления алкенов по методу Лемье:

$$R^1CH{=}CHR^2 \xrightarrow[NaIO_4,\ 5-10°C]{KMnO_4:} R^1COOH + R^2COOH.$$

pH ~ 7 ÷ 8 ацетон—вода или вода—*трет*-бутиловый спирт

$\xrightarrow[\text{NaIO}_4;\ 0-5°\text{C, вода-ацетон}]{\text{KMnO}_4}$ камфенилон + $HCOOH$

Цитронеллол — спирт, входящий в состав розового масла, масла герани и лимона, — окисляется смесью перманганата калия и перйодата натрия в водном ацетоне при 5–10°C до 6-гидрокси-4-метилгексанкарбоновой кислоты с количественным выходом:

цитронеллол $\xrightarrow[\text{вода—ацетон; } 5-10°\text{C}]{KMnO_4;\ NaIO_4}$ $HOOC-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$ (100%)

Этим методом было установлено строение феромона (полового аттрактанта) непарного шелкопряда. Реагент окисляет только двойную связь, не затрагивая окси- и ацетоксигруппу.

$CH_3(CH_2)_5CH(OCOCH_3)-CH_2CH{=}CH-(CH_2)_5CH_2OH \rightarrow$ феромон непарного шелкопряда

$\xrightarrow[\text{вода—}\textit{трет}\text{-бутиловый спирт}]{KMnO_4-KIO_4-K_2CO_3}$ $CH_3(CH_2)_5CH(OCOCH_3)-CH_2-CHO$ (92%) +

+ $HOOC-(CH_2)_5-CH_2OH$

В другой разновидности этого метода вместо перманганата калия используют каталитические количества тетраоксида осмия (Лемье, Джонсон, 1956). Особое достоинство комбинации OsO_4 и $NaIO_4$ заключается в том, что она позволяет остановить окисление на стадии альдегида. Тетраоксид осмия присоединяется к двойной связи алкена с образованием осмата, который окисляется периодатом натрия до карбонильных соединений с регенерацией четырехокиси осмия:

$$R^1CH{=}CR^2R^3 \xrightarrow[\text{эфир}]{OsO_4} \text{[циклический осмат: } R^1CH{-}C(R^2)(R^3)\text{, атомы O связаны с } Os(=O)_2\text{]} \xrightarrow[\text{вода}]{NaIO_4}$$

$$\rightarrow R^1C(=O)H + R^2C(=O)R^3 + OsO_4 + NaIO_3.$$

Вместо тетраоксида осмия можно использовать и тетраоксид рутения RuO_4. Окислительная деструкция алкенов по Лемье—Джонсу приводит к тем же продуктам, что и озонолиз с восстановительным расщеплением озонидов:

$$\text{циклогексен} \xrightarrow[\text{2) } NaIO_4\text{—вода}]{\text{1) } OsO_4\text{—эфир}} OHC(CH_2)_4CHO \quad (77\%)$$

$$CH_3(CH_2)_9CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{2) } NaIO_4\text{—вода 25 °C}]{\text{1) } OsO_4\text{—диоксан}} CH_3(CH_2)_9C(=O)H \quad (68\%)$$

В терминах, характерных для современной органической химии, это означает, что комбинация OsO_4—$NaIO_4$ представляет собой *синтетический эквивалент* реакции озонолиза алкенов с последующим восстановительным расщеплением. Аналогично окисление алкенов смесью перманганата и периодата — это синтетический эквивалент озонолиза с окислительным разложением озонидов.

5.4.6. ГИДРОБОРИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ

Эта реакция была открыта Г. Брауном сравнительно недавно, в 1959 г., тем не менее в настоящее время она приобрела очень большое значение в органическом синтезе, особенно в многостадийных синтезах биологически активных природных соединений: витаминов, феромонов, лекарственных веществ и др. Гидроборирование алкенов представляет собой присоединение гидридов бора по двойной связи. Простейший гидрид бора, боран BH_3, неизвестен. Это соединение является крайне нестабильной кислотой Льюиса с секстетом электронов у атома бора. Боран самопроизвольно димеризуется в более стабильный диборан. Диборан имеет необычную мостиковую структуру, характерную для электронодефицитных молекул. Мостиковая структура B_2H_6 является классическим примером двухэлектронной трехцентровой связи $B-H\ldots B$.

(диборан)

Четыре атома водорода и два атома бора диборана лежат в одной плоскости, а оба «мостиковых» атома водорода расположены над и под этой плоскостью.

Молекулярно-орбитальную картину мостиковых связей в диборане можно построить следующим образом. Брутто-формула диборана B_2H_6 такая же, как брутто-формула этана C_2H_6, но диборан имеет на 2 электрона меньше. Рассмотрим образование B_2H_6 и C_2H_6 из двух фрагментов BH_3 и CH_3 соответственно. Молекула этана образуется из двух метильных радикалов, неспаренные электроны которых объединяются на связывающей σ-орбитали, образуя прочную σ-связь:

При подобном объединении двух фрагментов BH_3 связь $B-B$ не может образоваться, поскольку объединяющиеся орбитали фрагментов BH_3 не имеют электронов:

Чтобы произошла реакция $2BH_3 \rightarrow B_2H_6$, нужно, чтобы пустые орбитали взаимодействовали с заполненными. Но заполненными

орбиталями в BH_3 являются орбитали связей B—H. Следовательно, объединение двух молекул BH_3 в димер B_2H_6 должно осуществляться по-иному, чем объединение двух радикалов $CH_3\cdot$, а именно так, чтобы перекрывание пустых орбиталей бора с занятыми σ-орбиталями связей B—H было максимальным:

Три атома B···H···B связаны одной парой электронов, и поэтому такая связь называется *трехцентровой*. Трехцентровая двухэлектронная связь слабее обычной двухцентровой связи (как в этане), но зато в диборане таких связей две, что и обеспечивает прочность димера. Известны и высшие гидриды бора необычной структуры: пентаборан B_5H_9, гексаборан B_6H_{10} и другие, также содержащие «водородные мостики». Диборан представляет собой бесцветный, ядовитый газ, мгновенно воспламеняющийся на воздухе, поэтому все реакции с ним следует проводить в инертной атмосфере. Диборан получают при взаимодействии боргидрида натрия и эфирата трехфтористого бора в ТГФ или диметиловом эфире этиленгликоля (диметоксиэтане — ДМЭ).

$$3NaBH_4 + 4BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O \xrightarrow{\text{ТГФ}} 2B_2H_6 + 3NaBF_4 + 4(C_2H_5)_2O.$$

Диборан как кислота Льюиса при взаимодействии с ТГФ или другим простым эфиром как основанием Льюиса образует донорно-акцепторный комплекс:

$$\underset{\text{кислота}}{B_2H_6} + 2\,\underset{\text{основание}}{\left(\begin{array}{c} H_2C\text{——}CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \quad\; CH_2 \\ \diagdown\;O\;\diagup \end{array}\right)} \rightarrow 2\,\underset{\text{комплекс}}{H_3\overset{\ominus}{B}-\overset{\oplus}{O}\begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{array}}$$

Этот комплекс легко отщепляет BH_3, который быстро и количественно присоединяется к двойной связи алкена с образованием триалкилборана:

$$3RCH{=}CH_2 + BH_3 \rightarrow \underset{\text{триалкилборан}}{(RCH_2CH_2)_3B}.$$

Гидроборирование включает три стадии. На первой стадии боран присоединяется к алкену с образованием моноалкилборана:

$$RCH_2{=}CH_2 + BH_3 \rightarrow \underset{\text{моноалкилборан}}{RCH_2CH_2BH_2}.$$

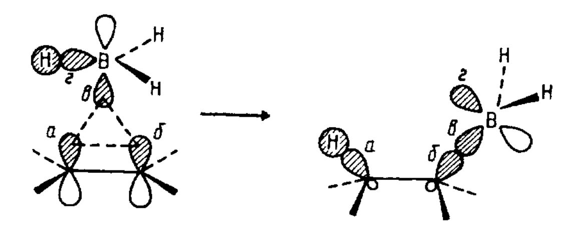
Моноалкилборан содержит две связи B—H, поэтому последовательно присоединяет еще две молекулы алкена:

$$\underset{\text{моноалкилборан}}{RCH_2CH_2BH_2} \xrightarrow{RCH=CH_2} \underset{\text{диалкилборан}}{(RCH_2CH_2)_2BH} \xrightarrow{RCH=CH_2} \underset{\text{триалкилборан}}{(RCH_2CH_2)_3B}.$$

Присоединение борана к двойной связи происходит региоселективно против правила Марковникова таким образом, что атом бора оказывается связанным с наименее замещенным атомом углерода при двойной связи. Присоединение борана по двойной связи происходит стереоспецифично как *син*-присоединение с одновременным связыванием атома бора и водорода борана с двумя атомами углерода при двойной связи. Поэтому обе новые связи C—B и C—H образуются с одной и той же стороны кратной связи. Для этой реакции предложено четырехцентровое переходное состояние:

$$>C=C< + H-BH_2 \longrightarrow \left[\begin{matrix} >C{=}C< \\ \vdots \quad \vdots \\ H{\cdots}BH_2 \end{matrix} \right]^{\neq} \xrightarrow{\text{син-присоединение}} \begin{matrix} >C-C< \\ | \quad\; | \\ H \quad BH_2 \end{matrix}$$

В рамках теории МО эта реакция описывается как взаимодействие заполненной π-орбитали алкена с пустой p-орбиталью бора с той же самой симметрией орбитали. Образование связи C—B сопровождается синхронным разрывом связи B—H:



Региоселективность присоединения BH_3 легко предсказать на основании как электронных, так и стерических факторов. Бор обладает меньшей электроотрицательностью (2,0) по сравнению с водородом (2,2), поэтому связь B—H должна быть слабополярной. Кроме того, атом бора в боране является электронодефицитным центром с пустой p-орбиталью, что определяет его электрофильные свойства. Радиус атома бора намного больше радиуса атома водорода. Поэтому стерический фактор также благоприятствует присоединению бора к наименее замещенному и доступному атому углерода. Полагают, что именно стерический фактор играет решающую роль и направление присоединения борана к двойной связи определяется стерическим контролем реакции.

Монозамещенные алкены в реакции с бораном образуют триалкилбораны, однако для три- или тетраалкилзамещенных при двойной связи алкенов гидроборирование легко можно остановить на стадии образования моно- и диалкилборана. Особенно большое значение в органическом синтезе приобрел *бис*-(3-метил-2-бутил)-боран, образующийся при взаимодействии BH_3 с двумя молекулами 3-метилбутена-2:

$$2(CH_3)_2C{=}CHCH_3 + BH_3 \xrightarrow{\text{ТГФ}} \left[(CH_3)_2CH{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\right]_2 BH$$

дисиамилборан

Этот реагент получил тривиальное название — дисиамилборан $(Sia)_2BH$. Тетраметилэтилен образует с бораном аддукт состава 1 : 1 — 2,3-диметилбутил-2-боран, который называется тексилбораном:

$$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 + BH_3 \xrightarrow[\text{ТГФ; 0—20°C}]{} (CH_3)_2CH{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}{-}BH_2.$$

тексилборан

Син-присоединение борана к двойной связи проще всего может быть проиллюстрировано ни примере гидроборирования 1-метилциклогексена с помощью BD_3

$$3\ \text{(1-метилциклогексен)} + BD_3 \xrightarrow{\text{ТГФ}} \left(\text{D, }CH_3\text{ / H — циклогексил}\right)_3B$$

Алкилбораны, как правило, не выделяют индивидуально, а используют непосредственно для синтеза требуемого целевого продукта. Алкилбораны являются ключевыми реагентами для многих самых разнообразных превращений, большинство из которых было описано Г. Брауном с сотрудниками.

Связь углерод—бор в триалкилборанах под действием кислотных агентов расщепляется с образованием предельных углеводородов:

$$R_3^{-\delta}B^{+\delta} + 3HX \rightarrow 3RH + BX_3.$$

Так как карбоновые кислоты в этой реакции по своей реакционной способности превосходят более сильные кислоты (H_2SO_4,

HCl, HBr и др.), для протолиза триалкилборанов был предложен механизм, включающий шестизвенное циклическое переходное состояние с нуклеофильной координацией карбонильного кислорода по атому бора и электрофильной атакой атома водорода недиссоциированной формы $RC(=O)OH$ по атому углерода триалкилборана:

$$(RCH_2CH_2)_3B + 3CH_3C(=O)OH \rightarrow$$

$$\rightarrow 3\left[\begin{array}{c} RCH_2CH_2\text{—}B(CH_2CH_2R)_2 \\ H \cdots O\text{—}C(CH_3)\text{=}O \end{array}\right]^{\neq} \rightarrow 3RCH_2CH_3 + (CH_3COO)_3B.$$

Этот метод особенно удобен в том случае, когда необходимо ввести изотопную дейтериевую метку в алкан. Тогда в качестве кислотного агента используют дейтероуксусную кислоту CH_3COOD. В целом гидроборирование алкенов с последующим кислотным расщеплением триалкилборанов представляет собой легкодоступный и удобный способ превращения алкенов в алканы.

Гораздо более интересные и разнообразные синтетические возможности открывает расщепление триалкилборанов перекисью водорода или галогенами в щелочной среде. При обработке триалкилборанов щелочным раствором перекиси водорода происходит расщепление связи С—В с образованием спиртов. Таким образом, последовательность этих двух стадий гидроборирования алкенов представляет собой метод гидратации алкенов:

$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{ТГФ}]{BH_3} (RCH_2CH_2)_3B \xrightarrow[NaOH-H_2O]{H_2O_2} \underset{\text{первичный спирт}}{RCH_2CH_2OH} + \overset{\oplus}{Na}\overset{\ominus}{B}(OH)_4.$$

Гидроборирование несимметричных алкенов с последующим окислением H_2O_2 позволяет установить региоспецифичность и стереоспецифичность всего процесса. Так, например, при гид-

роборировании 1-метилциклогексена с последующим окислением триалкилборана щелочным раствором перекиси водорода образуется *транс*-2-метилциклогексанол. Это означает, что при окислении группа BR_2 замещается на гидроксил с полным сохранением геометрической конфигурации. Направление гидратации алкена в этом двухстадийном процессе полностью противоположно региоселективности прямой гидратации алкенов или региоселективности реакции оксимеркурирования — демеркурирования алкенов (разд. 5.4.3.е). Гидратация алкена, т. е. суммарный процесс гидроборирования — окисления, имеет ориентацию, прямо противоположную правилу Марковникова (антимарковниковское присоединение по кратной связи). Для ациклических монозамещенных и дизамещенных алкенов гидроборирование — окисление дает уникальную возможность синтеза первичных спиртов с суммарным выходом 80–95%.

$$RCH=CH_2 \xrightarrow[2)\,H_2O_2-NaOH]{1)\,BH_3-ТГФ} RCH_2CH_2OH;$$

$$R_2C=CH_2 \xrightarrow[2)\,H_2O_2-NaOH]{1)\,BH_3-ТГФ} R_2CH-CH_2OH.$$

Для окислительного расщепления триалкилборанов в щелочной среде предложен следующий механизм превращений. Сначала гидропероксид-ион присоединяется к электронодефицитному атому бора триалкилборана:

$$R_3B + :\overset{\ominus}{O}OH \rightarrow R_3\overset{\ominus}{B}-OOH.$$

Образующийся при этом анионный боратный интермедиат претерпевает перегруппировку с потерей гидроксид-иона. Движущей силой этой перегруппировки является образование очень прочной связи B—O вместо менее прочной связи C—B:

$$R_3\overset{\ominus}{B}-O-OH \longrightarrow R_2B-OR + \overset{\ominus}{O}H.$$

Более высокая прочность связи бора с кислородом определяется дополнительным перекрыванием заполненной 2*p*-орбитали кислорода с пустой 2*p*-орбиталью бора, стабилизирующим связь B—O. 1,2-Миграция алкильной группы с парой электронов от бора к кислороду, по существу, аналогична перегруппировке в карбокатионах, где также часто наблюдается стереоспецифическая 1,2-миграция

алкильной группы с парой электронов к карбокатионному центру (см. гл. 9):

Первоначально образующийся продукт R_2BOR подвергается далее окислительному расщеплению аналогично триалкилборану по описанной выше схеме с образованием эфира борной кислоты (триалкилбората):

$$R_2BOR + 2O\overset{\ominus}{O}H \rightarrow (RO)_3B + 2\overset{\ominus}{O}H.$$

Триалкилборат в конечном итоге гидролизуется в щелочной среде до спирта и борат-аниона:

$$B(OR)_3 + \overset{\ominus}{O}H + 3H_2O \rightarrow 3ROH + B(\overset{\ominus}{O}H)_4.$$

Региоселективность гидроборирования под действием BH_3, определяемая совместным действием электронных и стерических эффектов, весьма высока и обычно превышает 90%. Ниже приведены некоторые наиболее типичные примеры гидроборирования — окисления алкенов.

$$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\,H_2O_2-NaOH-H_2O]{1)\,BH_3-ТГФ} \underset{(94\%)}{CH_3(CH_2)_3CH_2CH_2OH} + \underset{(6\%)}{CH_3(CH_2)_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_3};$$

$$C_6H_5CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\,H_2O_2-NaOH-H_2O]{1)\,BH_3-ТГФ} \underset{(80\%)}{C_6H_5CH_2CH_2OH} + \underset{(20\%)}{CH_6H_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_3};$$

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 \xrightarrow[2)\,H_2O_2;\,NaOH-H_2O]{1)\,BH_3;\,ТГФ} \underset{(99\%)}{CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}-CH_2-OH} +$$

$$+CH_3-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH_3;$$
(1%)

$$(CH_3)_2C=CH-CH(CH_3)_2 \xrightarrow[2)\,H_2O_2-NaOH-H_2O]{1)\,BH_3-ТГФ}$$

$$\rightarrow (CH_3)_2CH-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH(CH_3)_2 \; (98\%) + (CH_3)_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH(CH_3)_2 \; (2\%).$$

Селективность гидроборирования можно значительно увеличить, если для гидроборирования алкенов использовать пространственно затрудненные диалкилбораны R_2BH, например *бис*-(3-метил-2-бутил)-боран — $(Sia)_2BH$:

$$CH_3(CH_2)_3CH=CH_2 \xrightarrow[2)\,H_2O_2;\,NaOH-H_2O]{1)(Sia)_2BH;\,ТГФ} \underset{(99\%)}{CH_3(CH_2)_3CH_2CH_2OH} +$$

$$+CH_3(CH_2)_3\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \; (< 1\%),$$

$$C_6H_5CH=CH_2 \xrightarrow[2)\,H_2O_2;\,NaOH;\,H_2O]{1)(Sia)_2BH;\,ТГФ} \underset{(99\%)}{C_6H_5CH_2CH_2OH} +$$

$$+C_6H_5\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \; (1\%).$$

Другим важным преимуществом пространственно затрудненных дисиамилборана и тексилборана является селективность гидроборирования замещенных алкенов. Оба этих борана в 20–100 раз более активны по отношению к незамещенной концевой двойной связи, чем к 2-метилалкену-1. Это позволяет селективно гидроборировать концевую двойную связь в присутствии других двойных связей:

$$\xrightarrow[ТГФ]{(Sia)_2BH}$$
$(Sia)_2B$

Тексилборан реагирует с *цис*-алкенами в 100 раз быстрее, чей с *транс*-изомерами, что широко используется в тонком органическом синтезе. В препаративных целях вместо дисиамилборана удобнее использовать бициклический 9-бора-бицикло[3.3.1]нонан (9-ББН).

Он негорюч, но окисляется на воздухе. Твердый 9-ББН гораздо стабильнее алифатических боранов также и термически.

$$CH_3(CH_2)_3CH=CH_2 \xrightarrow[2)\,H_2O_2-NaOH-H_2O]{1)\,9-ББН;\,ТГФ,\,25°C}$$

$$\rightarrow \underset{(99,9\%)}{CH_3(CH_2)_3CH_2CH_2OH} + \underset{(0,1\%)}{CH_3(CH_2)_3}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3.$$

$$\text{н-}C_3H_7(H)C=C(CH_3)(H) \xrightarrow[2)\,H_2O_2-NaOH-H_2O]{1)\,9-ББН;\,ТГФ,\,25°C} \text{н-}C_3H_7-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-OH$$

(99,8%)

9-Борабицикло[3.3.1]нонан получается при присоединении BH_3 к легко доступному *цис-цис*-1,5-циклооктадиену (о получении этого диена см. гл. 7):

$$\text{1,5-циклооктадиен} + BH_3 \xrightarrow{ТГФ;\,65°C;\,1ч} \text{9-ББН}$$

(99%)

Триалкилбораны, образующиеся при гидроборировании алкенов, можно использовать и для синтеза алкилгалогенидов. Замена бора на йод происходит при обработке триалкилборана йодом в щелочной среде. При действии щелочного раствора йода отщепляются только две из трех первичных алкильных групп борорганического соединения:

$$R_3B + 2I_2 + 2NaOH \rightarrow RB(OH)_2 + 2RI + 2NaI.$$

При йодировании триалкилборанов со вторичной алкильной группой удается превратить в *втор*-RI только одну из этих групп. Использование брома и метилата натрия в ТГФ приводит к алкилбромидам с превосходными выходами:

$$\text{циклогексен} \xrightarrow[2)\,ICl]{1)\,BH_3;\,ТГФ} \text{циклогексил-I} \quad (100\%)$$

$$CH_3CH_2CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow[2)\,Br_2-CH_3ONa;\,ТГФ]{1)\,BH_3;\,ТГФ} CH_3CH_2CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2Br \quad (70\%)$$

Региоселективность этих реакций также прямо противоположна присоединению галогеноводорода к двойной связи. Алкены с концевой двойной связью образуют первичные алкилгалогениды:

$$RCH=CH_2 \xrightarrow[2)\,Br_2-CH_3ONa;\,ТГФ]{1)\,BH_3-ТГФ} RCH_2CH_2Br.$$

Борорганические соединения можно использовать и для получения первичных аминов при обработке триалкилборанов хлорамином или гидроксиламин-О-сульфокислотой. Механизм этой реакции принципиально не отличается от механизма окисления триалкилборанов перекисью водорода в щелочной среде:

$$R_3B + \ddot{N}H_2X \longrightarrow R_2\overset{\ominus}{B}(R)-\overset{\oplus}{N}H_2-X \longrightarrow R_2B-N(R)-H \xrightarrow{OH^{\ominus}} RNH_2 + \overset{\ominus}{B}(OH)_4$$

$X = Cl$ или $OSO_3^{\ominus}$

Применение триалкилборанов в органическом синтезе получило дальнейшее развитие после того как была открыта реакция карбонилирования борорганических соединений (Г. Браун, М. Рашке, 1967). Пустая *p*-орбиталь атома бора в R_3B перекрывается с заполненной 2*s*-орбиталью атома углерода монооксида углерода с образованием аддукта состава 1 : 1:

$$R_3B + :\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{O} \rightarrow R_3\overset{\ominus}{B}-C\equiv\overset{\oplus}{O}.$$

Этот аддукт не выделяют и сразу же используют для дальнейших превращений. Характер продуктов при этом определяется выбором условий реакции, при которых алкильные группы последовательно мигрируют от бора к карбонильному атому углерода аддукта $R_3\overset{\ominus}{B}-C\equiv\overset{\oplus}{O}$. Если триалкилборан нагревают с монооксидом углерода при 100–120°C и при атмосферном давлении, происходит миграция всех трех алкильных групп и после окисления щелочным раствором перекиси водорода образуется третичный спирт:

$$R_3B+CO \xrightarrow{100-125\,°C} \left[R_3\overset{\ominus}{B}-C\equiv\overset{\oplus}{O}\right] \longrightarrow \left[R_2B-C(=\ddot{O})-R\right] \longrightarrow \left[B-CR_2(O)\right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[O=B-CR_3\right] \xrightarrow[NaOH-H_2O]{H_2O_2} R_3C-OH + \overset{\ominus}{B}(OH)_4$$

третичный спирт; борат-анион

Эта реакция представляет собой удобный метод превращения алкена в третичный спирт с высоким выходом:

$$\text{циклогексен} \xrightarrow{BH_3;\ ТГФ} (C_6H_{11})_3B \xrightarrow[2)\ H_2O_2-NaOH-H_2O]{1)\ CO;\ 100°C} (C_6H_{11})_3C-OH \quad (85\%)$$

$$CH_3CH{=}CH(CH_3) \xrightarrow{BH_3;\ ТГФ} (CH_3CH_2CH(CH_3))_3B \xrightarrow[2)\ H_2O_2-NaOH-H_2O]{1)\ CO;\ 125°C} (CH_3-CH_2-CH(CH_3))_3C-OH \quad (87\%)$$

При наличии в реакционной смеси других реагентов реакцию можно остановить на стадии миграции одной или двух алкильных групп. Если карбонилирование проводят в присутствии боргидрида натрия, образуются первичные спирты. Первичный спирт получается в результате восстановления под действием $NaBH_4$, интермедиата, образующегося после миграции только одной алкильной группы:

$$R_3\overset{\ominus}{B}-C{\equiv}\overset{\oplus}{O} \longrightarrow [R_2B-C(R){=}O] \xrightarrow[2)\ H_2O_2-NaOH-H_2O]{1)\ NaBH_4} \underset{\text{первичный спирт}}{RCH_2OH} + 2ROH + \overset{\ominus}{B}(OH)_4 .$$

В присутствии эквимольного количества воды реакция останавливается на стадии миграции двух алкильных групп. Последующее расщепление борэпоксида щелочным раствором перекиси водорода приводит к симметричному кетону:

$$R_3\overset{\ominus}{B}-C{\equiv}\overset{\oplus}{O} \longrightarrow [R_2B-C(R){=}O] \longrightarrow [R-B\langle O \rangle CR_2] \xrightarrow{HOH}$$

$$\xrightarrow{HOH} [R-B(OH)-C(OH)R_2] \xrightarrow[NaOH-H_2O]{H_2O_2} \underset{\text{кетон}}{R-C(=O)-R} + ROH + \overset{\ominus}{B}(OH)_4$$

В качестве типичных примеров приведем получение дициклогексилкетона и нонанона-5:

$$\text{циклогексен} + BH_3 \xrightarrow{ТГФ} (C_6H_{11})_3B \xrightarrow[2)\ H_2O_2-NaOH-H_2O]{1)\ CO;\ 125°C;\ H_2O} C_6H_{11}-C(=O)-C_6H_{11} \quad (90\%)$$

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[ТГФ]{BH_3} (CH_3CH_2CH_2CH_2)_3B \xrightarrow[2)\ H_2O_2-NaOH-H_2O]{1)\ CO;\ 125°C;\ H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2-C(=O)-CH_2CH_2CH_2CH_3 .$$

нонанон-5 (90%)

Если для гидроборирования алкена использовать тексилборан с последующим моноалкилированием, карбонилирование пространственно затрудненного триалкилборана открывает путь синтеза несимметричных кетонов. Этот метод основан на том, что пространственно затрудненная тексильная группа (i–$PrMe_2C$) не мигрирует от бора к углероду:

$$\underset{\text{тексилборан}}{(CH_3)_2CH{-}C(CH_3)_2BH_2} + (CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{\text{ТГФ}} (CH_3)_2CHC(CH_3)_2{-}BHCH_2{-}CH(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{CH_2=CH-CH_2COOC_2H_5} (CH_3)_2CHC(CH_3)_2{-}B\begin{cases}CH_2CH(CH_3)_2\\ CH_2CH_2{-}CH_2{-}COOC_2H_5\end{cases} \xrightarrow{CO;\ H_2O}$$

$$(CH_3)_2CH{-}C(CH_3)_2{-}\underset{OH}{B}{-}\underset{OH}{C}\begin{cases}CH_2CH(CH_3)_2\\ CH_2CH_2CH_2COOC_2H_5\end{cases} \xrightarrow[CH_3COONa;\ H_2O]{H_2O_2} \underset{(84\%)}{(CH_3)_2CHCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2CH_2CH_2COOC_2H_5}.$$

Использование гидридов бора для селективного восстановления алкинов до *цис*-алкенов и кетонов с помощью винилборанов рассматривается в главе 6.

5.4.7. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

Термин *полимер* относится к макромолекулам, состоящим из очень большого числа повторяющихся звеньев — от нескольких тысяч до нескольких сотен тысяч. Полимер образуется путем последовательного присоединения отдельных молекул, называемых *мономерами*. Соединение одинаковых молекул мономера приводит к *гомополимеру*; полимер, полученный из двух или большего числа различных мономеров, называется *сополимером*. Полимеры содержат так называемые «концевые группы», которые резко отличаются от повторяющихся звеньев. Эти концевые группы являются инициаторами самого процесса полимеризации и составляют ничтожно малую часть всего полимера, которая не отражается на свойствах самого полимера. Простейшим и наиболее важным способом получения полимеров является полимеризация — процесс, в котором мономеры последовательно, строго определенным образом присоединяются друг к другу с образованием очень длинной цепи. Этот процесс инициируется радикалами, катионами, анионами и металлоорганическими соединениями. Соответственно следует различать радикальную, ионную и координационную полимеризации. Последний термин относится к полимеризации, инициируемой комплексными соединениями, состоящими из триалкилалюминия и солей переходных металлов. Химия полимеров или, в более широком смысле, химия высокомолекулярных соединений давно уже стала совершенно самостоятельной научной дисциплиной.

15—3897

В учебных курсах органической химии теперь излагаются только основополагающие и принципиально важные сведения о полимеризации и полимерах. Эта традиция не будет нарушена.

5.4.7.а. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

Бóльшую часть полимерных материалов получают свободнорадикальной полимеризацией самых разнообразных мономеров. Как и в других свободнорадикальных реакциях, полимеризация включает стадии инициирования, развития (роста) и обрыва или переноса цепи. Инициаторами свободнорадикальной полимеризации служат перекиси ацилов (перекись бензоила, перекись ацетила), азобис(*изо*-бутиронитрил)

$$(CH_3)_2-\underset{\substack{|\\CN}}{C}-N=N-\underset{\substack{|\\CN}}{C}(CH_3)_2$$

и другие соединения, способные распадаться на радикалы в мягких условиях.

Инициирование цепи:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \rightarrow 2R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\cdot \rightarrow R\cdot + CO_2.$$

Рост цепи:

$$R\cdot + CH_2=CHX \rightarrow RCH_2-\dot{C}HX;$$

$$RCH_2\dot{C}HX + CH_2=CHX \rightarrow RCH_2-\underset{\substack{|\\X}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{\dot{C}H} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{nCH_2=CHX} RCH_2\underset{\substack{|\\X}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{CH}-(CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{\dot{C}H})_n.$$

Обрыв цепи:

$$2RCH_2-\underset{\substack{|\\X}}{CH}-CH_2\underset{\substack{|\\X}}{CH}-(CH_2\dot{C}HX)_n \rightarrow$$

$$\rightarrow RCH_2-\underset{\substack{|\\X}}{C}HCH_2-\underset{\substack{|\\X}}{CH}-(CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{CH})_n-(\underset{\substack{|\\X}}{CH}-CH_2)_n-\underset{\substack{|\\X}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{CH}-CH_2R$$

Как и для других радикальных процессов, обрыв радикальной цепи возможен не только за счет приведенной выше рекомбинации

радикалов, но также и в результате реакции переноса цепи и диспропорционирования (гл. 4):

$$RCH_2-\underset{X}{CH}-(CH_2-\underset{X}{CH})_n-CH_2-\underset{X}{\dot{C}H}+R^1H \xrightarrow[\text{радикальной цепи}]{\text{перенос}}$$

$$\rightarrow R^1\cdot +RCH_2-\underset{X}{CH}-(CH_2-\underset{X}{CH})_n-CH_2\overset{X}{C}H_2;$$

$$2R_2CH_2\underset{X}{CH}-(CH_2-\underset{X}{CH})_n-CH_2\dot{C}HX \rightarrow$$

$$\rightarrow RCH_2-\underset{X}{CH}-(CH_2-\underset{X}{CH})_n-CH=\underset{X}{CH}+$$

диспропорционирование радикалов

$$+RCH_2-\underset{X}{CH}-(CH_2-\underset{X}{CH})_n-CH_2-\underset{X}{CH_2}.$$

Вероятность обрыва радикальной цепи можно резко понизить, проводя реакцию таким образом, чтобы концентрация реагирующих цепей была чрезвычайно низкой, например, ниже 10^{-8} моль/л. Основным способом присоединения мономеров друг к другу при радикальной полимеризации является присоединение типа «голова к хвосту». Вследствие этого достигается высокая региоселективность процесса полимеризации. Такая ориентация звеньев в полимерной цепи обеспечивает при каждом элементарном акте присоединения мономера образование наиболее стабильного радикального интермедиата. Например, присоединение к стиролу происходит таким образом, что радикальный центр все время находится у углеродного атома, связанного с фенильной группой; присоединение к метиловому эфиру α-метилакриловой кислоты (метилметакрилату) происходит так, что радикальный центр все время находится по соседству со сложноэфирной группой:

$$\ldots-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-(CH_2\underset{C_6H_5}{CH})_n-CH_2-\underset{C_6H_5}{\dot{C}H} + \underset{\text{стирол}}{CH_2{=}CHC_6H_5} \longrightarrow \ldots-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-\left(CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}\right)_{n+1}-CH_2-\underset{C_6H_5}{\dot{C}H}$$

$$\ldots-CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\left(CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}}\right)_n-CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}}\odot+\underset{\text{метилметакрилат}}{CH_2{=}\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}}} \longrightarrow \ldots-CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\left(CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}}\right)_{n+1}-CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}}\odot$$

Для радикальной полимеризации пригодны алкены, которые легко вступают в реакции радикального присоединения тиолов, сероводорода и бромистого водорода. К ним относятся алкены, содержащие при двойной связи арильную, сложноэфирную, нитрильную группу или атом галогена, поскольку эти группы стабилизируют радикалы, образующиеся в качестве промежуточных частиц. Наиболее важными мономерами для радикальной полимеризации являются этилен, стирол, хлористый винил, акрилонитрил, метилметакрилат, тетрафторэтилен, винилиденхлорид. Существует два технологически различных метода радикальной полимеризации — полимеризация в блоке и суспензионная полимеризация. Стирол и метилметакрилат подвергают полимеризации в блоке в присутствии радикального инициатора. Хлористый винил, акрилонитрил, винилацетат, тетрафторэтилен полимеризуют в суспензии мономера в воде, используя в качестве инициатора реактив Фентона, т. е. растворы солей железа(II), содержащие перекись водорода. Эта система обеспечивает образование инициатора — гидроксильного радикала:

$$Fe^{2+} + HOOH \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\cdot$$

$$n\text{-}CF_2{=}CF_2 \xrightarrow[H_2O]{Fe^{2+};\ H_2O_2} \cdots\!-\!(CF_2-CF_2)_n\!-\cdots$$

тефлон

$$CH_2{=}CHCN \xrightarrow[H_2O]{FeSO_4;\ H_2O_2} \cdots\!-\!\left(CH_2-\underset{CN}{\underset{|}{CH}}\right)_n\!-\cdots$$

орлон

Поливинилхлорид, полученный при радикальной полимеризации хлористого винила, имеет среднюю молярную массу около полутора миллионов. Он используется для производства труб, грампластинок, а пластифицированный эфирами фталевой кислоты поливинилхлорид применяется для изготовления искусственной кожи, плащей, изоляционных материалов и шлангов. Тефлон, имеющий молярную массу около двух миллионов, устойчив к действию концентрированных кислот, расплавленных щелочей и щелочных металлов при температуре до 300°С. Полиакрилонитрил известен как синтетическое волокно под названием орлон, акрилан. Этилен подвергается радикальной полимеризации в очень жестких условиях при температуре 100–300°С и давлении от 100 до 3000 атм в присутствии кислорода или перекисей как инициаторов. При этом получается так называемый полиэтилен низкой плотности, представляющий собой аморфный, пластичный полимер с температурой размягчения около 110°С.

5.4.7.б. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

Многие алкены полимеризуются в присутствии сильных кислот. В этом случае рост цепи обусловлен присоединением алкенов к карбокатиону, образующемуся в результате электрофильного присоединения инициатора по двойной связи. Такой тип полимеризации носит название *катионной полимеризации.* По катионному механизму полимеризуются такие алкены, из которых образуются сравнительно устойчивые карбокатионы. К ним следует отнести изобутилен, виниловые эфиры $CH_2{=}CH{-}OR$, 3-метилбутен-1 и некоторые производные стирола. Катализатором катионной полимеризации служат кислоты Льюиса: BF_3, $AlCl_3$, $AlBr_3$ и другие в присутствии очень малых количеств воды. В качестве иллюстрации приведем катионную полимеризацию изобутилена, катализируемую трехфтористым бором.

Инициирование:

$$H_2O + BF_3 \rightleftharpoons H^{\oplus} + BF_3(OH)^{\ominus}.$$

$$H^{\oplus} + CH_2{=}C(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3{-}\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2$$

$$(CH_3)_3C^{\oplus} + CH_2{=}C(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2$$

$$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2 + CH_2{=}C(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2{-}C(CH_3)_2\left({-}CH_2{-}\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2\right)_n$$

Обрыв цепи происходит в результате потери протона или отрыва гидрид-иона от другого субстрата (перенос цепи). Алкены, содержащие электроноакцепторные заместители, а также эпоксиды, полимеризуются в присутствии очень сильных оснований — металлоорганических соединений щелочных металлов. По своему механизму анионная полимеризация отличается от катионной тем, что рост цепи осуществляется с участием карбанионов.

5.4.7.в. КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

Полимеризация пропилена и других алкенов общей формулы $CH_2{=}CHX$ ($X{=}R$; Cl; CN; COOR и др.) по типу «голова к хвосту»

приводит к образованию полимера, в котором каждый четный атом углерода главной цепи оказывается хиральным:

$$n\underset{\displaystyle \mathrm{X}}{\mathrm{CH_2{=}\overset{}{C}H}} \rightarrow \ldots -\mathrm{CH_2}\underset{\displaystyle \mathrm{X}}{\overset{*}{\mathrm{C}}\mathrm{H}}-\mathrm{CH_2}-\underset{\displaystyle \mathrm{X}}{\overset{*}{\mathrm{C}}\mathrm{H}}-\mathrm{CH_2}-\underset{\displaystyle \mathrm{X}}{\overset{*}{\mathrm{C}}\mathrm{H}}-\mathrm{CH_2}-\underset{\displaystyle \mathrm{X}}{\overset{*}{\mathrm{C}}\mathrm{H}}- \ldots$$

Согласно принятой терминологии (гл. 8), это означает, что в исходном алкене атом углерода, связанный с группой X, является прохиральным. В конечном полимере возможны три различных варианта расположения заместителей X и атомов водорода относительно главной цепи, которые называются атактическим, синдиотактическим и изотактическим.

Атактический полипропилен (*taktikos* (греч.) - порядок)

Синдиотактический полипропилен (*syndyo* (греч.) - оба вместе)

Изотактический полипропилен ((греч.) *изо* — одинарный)

В атактическом полимере группы X расположены совершенно хаотично, столь же хаотично чередуется *R*- и *S*-конфигурация хиральных центров в полимере. Радикальная и катионная полимеризация алкенов $CH_2{=}CHX$ приводит к образованию атактических полимеров. Атактические полимеры аморфны и имеют сравнительно низкую температуру размягчения. В синдиотактическом полимере расположение заместителя X (например, $X{=}CH_3$) строго упорядоченно чередуется по обеим сторонам полимерной цепи. Это означает, что в синдиотактических полимерах конфигурация хиральных атомов углерода также регулярно изменяется вдоль цепи: *R*, *S*, *R*, *S*, *R*, *S*, *R*, *S* и т. д. Третье возможное расположение заместителей при хиральных центрах полимера достигается в изотактических полимерах, которые имеют одинаковую конфигурацию всех хиральных атомов углерода. В изотактических полимерах заместители X расположены по одну сторону полимерной цепи. Синдио- и изотактические полимеры были неизвестны до 1953 г., когда К. Циглер в ФРГ и Дж. Натта в Италии независимо друг от друга открыли способ стереорегулярной полимеризации алкенов и их производных. Такая полимеризация оказалась возможной только в присутствии катализаторов, состоящих из солей переходных металлов и металлоорганического соединения, играющего роль восстановителя. Наиболее известным катализатором стереорегулярной полимеризации является катализатор Циглера—Натта, который получают при взаимодействии триалкилалюминия (R_3Al) с четыреххлористым титаном $TiCl_4$. Катализатор Циглера—Натта обычно используют в виде суспензии в инертном растворителе. Полагают, что растущая полимерная цепь координируется с электронодефицитными центрами титана на поверхности катализатора, но точный механизм катализа до сих пор не установлен. Стереорегулярная полимеризация на комплексных катализаторах получила название *координационной полимеризации*. Изотактический полипропилен, полученный при полимеризации пропилена на катализаторе Циглера—Натта, размягчается при температуре выше 175°C, в то время как атактический полипропилен замерзает при −30°C. Полиэтилен, полученный с помощью координационной полимеризации, называется полиэтиленом высокой плотности; он имеет кристаллическую структуру. Все стереорегулярные полимеры характеризуются более упорядоченной кристаллической структурой по сравнению с их атактическими аналогами. За открытие координационной стереорегулярной полимеризации К. Циглер и Дж. Натта были удостоены в 1963 г. Нобелевской премии по химии.

5.5. КАРБЕНЫ И КАРБЕНОИДЫ

Карбенами называют нейтральные нестабильные частицы с двухкоординационным углеродом общей формулы $R^1-\ddot{C}-R^2$, где атом углерода содержит только шесть валентных электронов. Его азотистый аналог с одновалентным азотом $R-\ddot{N}:$ называется нитреном. Мы последовательно рассмотрим строение карбенов, методы генерации этих чрезвычайно реакционноспособных частиц и присоединение карбенов к двойной связи, а также внедрение карбенов по σ-связи C–H.

5.5.1. СТРОЕНИЕ КАРБЕНОВ

Незамещенный карбен $:CH_2$, называемый также метиленом, может находиться в синглетной или триплетной форме. В синглетной форме карбена два несвязывающих электрона находятся со спаренными спинами на одной орбитали, в то время как в триплетной форме два неспаренных электрона с параллельными спинами находятся на двух орбиталях одинаковой энергии. Синглетный карбен диамагнитен, а триплетный – парамагнитен, поэтому структура триплетного карбена может быть изучена с помощью ЭПР-спектроскопии. Различные электронные конфигурации синглетных и триплетных карбенов находят отражение как в различной геометрии этих частиц, так и в различной химической активности. Двухвалентный атом углерода синглетного карбена находится в sp^2-гибридном состоянии, оба электрона расположены на sp^2-гибридной орбитали (ВЗМО), а p-орбиталь (НСМО) свободна. Триплетный карбен характеризуется sp-гибридизацией двухвалентного углерода, при этом два неспаренных электрона располагаются на двух p-орбиталях. Угол H–C–H для синглетного метилена, согласно спектральным данным, равен 102°, а для триплетного метилена он увеличивается до 135–140°. Это соответствует более высокой стабильности триплетного метилена. Согласно данным квантовомеханических расчетов, триплетный метилен действительно на 10 ккал/моль стабильнее синглетного метилена:

Заместители вызывают изменение относительной стабильности двух указанных форм карбенов. Для диалкилкарбенов триплетная форма также стабильнее синглетной, но для дигалокарбенов $:CHal_2$ и других карбенов с заместителями, содержащими неподеленную пару электронов, основным состоянием является синглетное. Валентный угол Cl—C—Cl для дихлоркарбена, равный 106°, хорошо согласуется с синглетной формой. Более высокая стабильность синглетной формы дигалокарбенов по сравнению с триплетной, по-видимому, обусловлена стабилизацией ее за счет неподеленной пары электронов гетероатома.

$$\overset{\oplus}{:Cl}{=}\overset{\ominus}{C}{:}(-\ddot{Cl}{:}) \leftrightarrow :\ddot{Cl}{-}C{:}{-}\ddot{Cl}{:} \leftrightarrow :\ddot{Cl}{-}\overset{\ominus}{C}{:}{=}\overset{\oplus}{Cl}{:}$$

Такая стабилизация триплетной формы дигалокарбенов невозможна. Согласно данным квантовомеханического расчета, энергия синглет-триплетного перехода для дихлоркарбена составляет 13,5 ккал/моль.

5.5.2. МЕТОДЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ КАРБЕНОВ И КАРБЕНОИДОВ

Существует несколько общих методов генерирования таких нестабильных частиц, как карбены. В одном из них в качестве источника карбенов используют алифатические диазосоединения — диазоалканы (гл. 22). Простейшим диазосоединением алифатического ряда является диазометан $CH_2{=}\overset{\oplus}{N}{=}\overset{\ominus}{N}{:}$. Он представляет собой относительно неустойчивое вещество, разлагающееся при облучении на азот и метилен:

$$CH_2{=}\overset{\oplus}{N}{=}\overset{\ominus}{\ddot{N}}{:} \xrightarrow{h\nu} :N{\equiv}N: + \underset{\text{метилен}}{:CH_2}.$$

Метилен $:CH_2$ при фотолизе диазометана образуется в менее стабильной синглетной форме. Синглетный метилен в результате столкновений с молекулами диазометана теряет энергию и превращается в более стабильный триплетный метилен. Фотолиз диазосоединений удобен для генерации самого метилена, но малоупотребим для генерации других карбенов вследствие малой доступности высших диазоалканов. Разновидностью этого способа генерации карбена является каталитическое разложение диазосоединений и в первую очередь диазоуксусного эфира в присутствии меди, ее

солей, а также ионов других переходных металлов. Некоторые примеры такого способа генерирования карбенов будут приведены далее.

Более общий метод генерирования моно- и диалкилкарбенов заключается в термическом или фотохимическом разложении тозилгидразонов — производных карбонильных соединений. Этот метод, в принципе, является модификацией метода разложения диазосоединений, поскольку и в этом случае интермедиатами являются диазосоединения. Исходные тозилгидразоны образуются при взаимодействии альдегида или кетона с тозилгидразином. Фотохимическое разложение тозилгидразонов в присутствии сильного основания (*трет*-бутилата калия, *н*-бутиллития и др.) позволяет избежать выделения диазоалкана. Образующееся диазосоединение сразу же подвергается фотохимическому разложению и не накапливается в реакционной среде. Разложение тозилгидразонов с целью генерации карбенов всегда проводят в апротонной индифферентной среде — диметоксиэтане $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ (моноглим) или диметиловом эфире диэтиленгликоля $CH_3OCH_2CH_2{-}O{-}CH_2CH_2OCH_3$ (диглим):

$$\underset{\text{кетон}}{R^1R^2C{=}O} + H_2N{-}NH{-}Ts \longrightarrow \underset{\text{тозилгидразон}}{R^1R^2C{=}N{-}NHTs} \xrightarrow{\overset{\ominus}{B}} R^1R^2C{=}N{-}\overset{\ominus}{N}{-}Ts \xrightarrow[\text{или } t^\circ]{h\nu} \underset{\text{карбен}}{R^1R^2C:} + N{\equiv}N + Ts^{\ominus}$$

$Ts = CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2{-}$ (остаток пара толуолсульфокислоты).

Для генерирования дигалокарбенов разработаны методы, основанные на реакции α-элиминирования галогеноводорода из тригалогенометанов под действием сильных оснований. Этот метод исторически был первым, с помощью которого в качестве интермедиата был генерирован первый из карбенов — дихлоркарбен (Дж. Хайн, 1950). Хлороформ относится к числу относительно сильных С–Н кислот с $pK_a \sim 16$ (гл. 3). При взаимодействии с сильными основаниями из хлороформа, бромоформа и других тригалогенметанов образуется анион $CHal_3^{\ominus}$, который стабилизируется за счет отщепления галогенид-иона с образованием дигалокарбена:

$$CHCl_3 + (CH_3)_3C\overset{\ominus}{O} \underset{}{\overset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons}} (CH_3)_3COH + \overset{\ominus}{C}Cl_3 \xrightarrow{\text{медленно}} \overset{\ominus}{Cl} + \underset{\text{дихлоркарбен}}{:CCl_2}\ ;$$

$$CHCl_3 + \overset{\ominus}{O}H \rightleftharpoons \overset{\ominus}{C}Cl_3 + H_2O \rightarrow :CCl_2 + \overset{\ominus}{Cl}.$$

В качестве основания можно использовать литийорганические соединения в индифферентной апротонной среде. Тогда при −120°С можно зафиксировать образование трихлорметиллития в качестве интермедиата:

$$CHCl_3 + н C_4H_9Li \xrightarrow[-120°C]{эфир} Cl_3CLi + C_4H_{10} \xrightleftharpoons{-70°C} :CCl_2 + LiCl.$$

С помощью таких сильных оснований, как RLi, можно генерировать карбены из 1,1-дигалогенпроизводных и даже из моногалогенпроизводных:

$$\underset{\text{хлористый метилен}}{CH_2Cl_2} + \underset{\text{н-бутиллитий}}{C_4H_9Li} \xrightarrow{эфир,\ -120°C} LiCHCl_2 + C_4H_{10} \xrightleftharpoons{-80°C}$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{монохлоркарбен}}{:CHCl} + LiCl;$$

$$\underset{\substack{\alpha,\alpha\text{-дибромтолуол}\\ \text{(бензальбромид)}}}{C_5H_6CHBr_2} \xrightarrow[-78°C]{н\text{-}BuLi;\ -эфир} \underset{\text{фенилбромкарбен}}{C_6H_5\ddot{C}Br} + C_4H_{10} + LiBr;$$

$$\underset{\text{бензилбромид}}{C_6H_5CH_3Br} \xrightarrow[-78°C]{трет\text{-}C_4H_9Li;\ эфир} \underset{\text{фенилкабен}}{C_6H_5\ddot{C}H} + C_4H_{10} + LiBr.$$

Точную структуру интермедиата в реакции элиминирования с использованием литийорганических соединений в качестве оснований установить очень трудно. Кроме свободного карбена $:CX_2$ здесь возможно образование различных других частиц, которые по химическому поведению подобны карбенам, но на самом деле по строению резко отличаются от карбенов. Такие частицы называются *карбеноидами*. К карбеноидам относятся соединения типа $LiCCl_3$, $LiCHCl_2$, $C_6H_5-\underset{|}{\overset{Li}{C}}H-Br$, комплексы карбенов с галогенидами лития и целый ряд других частиц, которые будут упомянуты особо. Некоторые из карбеноидов по реакционной способности практически не отличаются от свободных карбенов, для других карбеноидов характерна иная реакционная способность, чем для самих карбенов. Общий подход к дифференциации истинных карбенов и карбеноидов заключается в сравнении распределения продуктов и их стереохимии в конкурирующих реакциях. Обычно в качестве стандарта для сравнения выбирают такой метод, где может генерироваться только истинный карбен, как, например, при фотолизе диазоалканов и солей тозилгидразонов. Этим способом было доказано, что карбеноид $LiCCl_3$ разлагается на истинный карбен $:CCl_2$

и, таким образом, по своей реакционной способности идентичен самому дихлоркарбену. С другой стороны, реакционная способность карбеноида, образующегося при взаимодействии бензальбромида $C_6H_5CHBr_2$ с *н*-бутиллитием, в реакциях присоединения к алкенам сильно отличается от истинного фенилкарбена $C_6H_5\ddot{C}H$.

Дихлоркарбен может быть генерирован декарбоксилированием сухого трихлорацетата натрия в ТГФ или диметоксиэтане:

$$Cl_3C{-}C(=O){-}\ddot{O}:^{\ominus} \longrightarrow \ddot{C}Cl_3^{\ominus} + CO_2 \longrightarrow :CCl_2 + Cl^{\ominus}.$$

Дигалокарбены могут быть также генерированы и при α-элиминировании из ковалентных металлоорганических соединений. Наиболее удобным источником дигалокарбенов $:CHal_2$ являются нейтральные ртутьорганические соединения типа $C_6H_5HgCHal_3$ (см. гл. 23). В них связь углерод–ртуть ковалентна и для образования дигалокарбена требуется нагревание:

$$C_6H_5HgCHal_3 \xrightarrow{t} C_6H_5HgHal + :CHal_2.$$

Этот метод генерирования карбенов имеет то преимущество, что реакция проводится в совершенно нейтральной среде в отсутствие сильных оснований, способных вызывать изомеризацию продуктов присоединения карбенов к двойной связи алкенов. Другие металлоорганические источники карбенов, например $R_3SnCHal_3$, $R_3GeCHal_3$ и др., используются гораздо реже, чем ртутьорганические соединения $C_6H_5HgCHal_3$.

5.5.3. РЕАКЦИИ КАРБЕНОВ И КАРБЕНОИДОВ

5.5.3.а. ПРИСОЕДИНЕНИЕ К ДВОЙНОЙ СВЯЗИ АЛКЕНОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПРОПАНА

Присоединение карбенов к алкенам с образованием производных циклопропана является важнейшей реакцией карбенов. Реакция была открыта в 1954 г. Дерингом и Хофманом, и в настоящее время это наиболее распространенный общий способ синтеза производных циклопропана и построения циклопропанового кольца:

$$R^1CH{=}CHR^2 + :CX_2 \rightarrow \underset{\large X\diagup C \diagdown X}{R^1CH{-}CHR^2}.$$

В этой реакции наиболее отчетливо проявляется различие в реакционной способности синглетной и триплетной формы карбенов. Карбен в триплетном состоянии является бирадикалом, и следует ожидать, что триплетный карбен должен обладать такой же реакционной способностью и селективностью в реакциях с алкенами, как и другие радикальные частицы. Синглетный карбен с пустой *p*-орбиталью и неподеленной парой электронов должен быть «бифильным» реагентом, т. е. одновременно и электрофильным и нуклеофильным агентом. Синглетный карбен может участвовать в синхронном одностадийном циклоприсоединении к двойной связи, тогда как триплетный карбен должен присоединяться в две последовательные стадии:

$$\text{циклогексен} + CHBr_3 \xrightarrow[(CH_3)_3C{-}OH;\ 0^\circ C]{(CH_3)_3COK} \text{7,7-дибромнорكаран}$$

(80%)
7,7-дибромноркаран

$$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 + CH_2Cl_2 + \textit{н-}C_4H_9Li \xrightarrow[-35^\circ C]{\text{пентан}} (CH_3)_2C\underset{CHCl}{\text{—}}C(CH_3)_2\ (67\%).$$

Для синглетного карбена характерно синхронное присоединение к двойной связи алкена с полным сохранением геометрии при двойной связи. Присоединение синглетной формы карбена по двойной связи происходит, таким образом, строго стереоспецифично. Эта реакция относится к числу так называемых перициклических реакций (см. гл. 25):

цис-алкен ($R^1HC{=}CHR^2$) + :CX_2 (синглетный карбен) → *цис*-1,2-дизамещенный 1,1-дигалогенциклопропан (R^1 и R^2 по одну сторону цикла)

транс-алкен ($R^1HC{=}CHR^2$) + :CX_2 (синглетный карбен) → *транс*-1,2-дизамещенный 1,1-дигалогенциклопропан (R^1 и R^2 по разные стороны цикла)

В качестве примера стереоспецифического присоединения синглетного карбена к алкенам приведем присоединение дихлоркарбе-

на к *цис*-пентену-2:

$$CH_3CH_2(H)C{=}C(H)CH_3 + CHCl_3 \xrightarrow[(CH_3)_3COH]{(CH_3)_3\overset{\ominus\oplus}{CO}K} \underset{\text{(цикло-}C(Cl)_2\text{)}}{CH_3CH_2\text{—}CH\text{—}CH\text{—}CH_3} \quad (67\%).$$

Первоначально дихлоркарбен генерировали при взаимодействии хлороформа под действием *трет*-бутилата натрия в апротонной среде (эфир, ТГФ, ДМЭ, пентан) или при термическом разложении сухого трихлорацетата натрия в ДМЭ. С внедрением в практику органического синтеза метода межфазного катализа с переносом реагентов из водной в органическую фазу этот метод нашел широкое применение и для присоединения дигалокарбенов к алкенам (теоретические основы межфазного катализа будут приведены в гл. 9).

Дихлоркарбен, генерированный в воде, подвергается быстрому гидролизу с образованием оксида углерода(II), поэтому для получения геминальных дихлорциклопропанов карбен необходимо генерировать в органической фазе, а не в воде. Это достигается депротонированием хлороформа под действием гидроксид-иона на границе раздела фаз хлороформ–вода. Далее анион CCl_3^- разлагается на дихлоркарбен и хлорид-ион уже в органической фазе и дихлоркарбен присоединяется к двойной связи алкена. Общая схема превращений описывается приведенной ниже последовательностью уравнений:

$$NaOH_{водн} + Q^+Cl^-_{водн} \rightleftharpoons NaCl_{водн} + Q^+OH^{\ominus}_{водн},$$

$$Q^+OH^{\ominus}_{водн} \rightleftharpoons Q^+OH^{\ominus}_{орг},$$

$$Q^+OH^{\ominus}_{орг} + CHCl_3 \rightleftharpoons H_2O + Q^+CCl^{\ominus}_{3орг},$$

$$Q^+CCl^{\ominus}_{3орг} \rightleftharpoons Q^{\oplus}Cl^{\ominus}_{орг} + :CCl_2,$$

$$R_2C{=}CR_2 + :CCl_2 \rightarrow R_2C\text{—}CR_2 \ (\text{цикл с } CCl_2),$$

$$Q^+Cl^{\ominus}_{орг} \rightleftharpoons Q^{\oplus}Cl^{\ominus}_{водн},$$

где $Q^+{=}N^+(CH_2C_6H_5)(CH_2CH_3)_3$; $N^+CH_3(C_8H_{17})_3$ или другой липофильный катион тетраалкиламмония или фосфония.

Фазовый перенос в этом случае заключается в переносе гидроксида тетраалкиламмония из водной в органическую фазу. Простота этого метода генерирования дигалокарбенов (М. Макоша, 1969)

сделало легко доступным создание циклопропанового кольца в условиях межфазного переноса. В настоящее время присоединение дигалокарбенов к двойной связи осуществляется именно этим методом. Выходы 1,1-дигалогензамещенных циклопропанов, как правило, весьма высоки и воспроизводимы. Некоторые примеры присоединения дигалокарбенов к алкенам в условиях межфазного катализа приведены ниже:

$$C_6H_5CH{=}CH_2 \xrightarrow[\overset{\oplus}{N}(CH_2C_6H_5)(CH_2CH_3)_3Cl^{\ominus}]{CHCl_3-H_2O-NaOH} C_6H_5-\underset{\diagdown}{CH}-\underset{\diagup}{CH_2}\ \ \underset{Cl\ \ C-Cl}{} \quad (85\%)$$

$$\text{(циклооктен)} \xrightarrow[CH_3\overset{\oplus}{N}(C_8H_{17})_3Cl^{\ominus}]{CHCl_3-H_2O-NaOH} \text{(циклооктан)}{>}C(Cl)Cl \quad (70\%)$$

$$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[(C_8H_{17})_3\overset{\oplus}{N}CH_3Cl^{\ominus}]{CHCl_3-H_2O-NaOH} CH_3(CH_2)_3-\overset{Cl\ \ Cl \atop C}{CH-CH_2} \quad (60\%)$$

$$\text{(H)}{=}\text{(H)} \xrightarrow[\overset{\oplus}{N}(CH_2CH_3)_3CH_2C_6H_5Cl^{\ominus}]{CHCl_3-NaOH-H_2O} \text{(H)}\overset{Cl\ \ Cl}{\triangle}\text{(H)} \quad (94\%)$$

При восстановлении 1,1-дигалогенциклопропанов под действием лития и *трет*-бутилового спирта оба атома галогена замещаются на водород. Это один из общих методов получения производных циклопропана:

$$\text{(C}_6\text{-цикл)}{>}C(Cl)Cl + Li + (CH_3)_3COH \xrightarrow{ТГФ} \text{(C}_6\text{-цикл)}{>}CH_2 \quad (86\%)$$

В рамках концепции сохранения орбитальной симметрии (гл. 25) присоединение синглетного карбена к двойной связи следует рассматривать как $(\pi 2 + \omega 2)$-циклоприсоединение. Этот процесс подробно рассмотрен в разделе 2.4.1.а (гл. 2).

Триплетный карбен как типичный бирадикал присоединяется к алкенам по двухстадийному механизму с промежуточным образованием нового бирадикала. Замыкание цикла в бирадикале с образованием производного циклопропана невозможно до тех пор, пока один из электронов в бирадикале не подвергнется спиновой инверсии. Инверсия спина — более медленный процесс по сравнению с вращением вокруг простых С—С-связей в бирадикале. Поэтому замыкание циклопропанового кольца приводит к образованию обоих диастереомеров. Действительно, присоединение триплетного карбена к двойной связи нестереоспецифично и в

общем случае приводит к образованию обоих диастереомерных форм циклопропанового производного:

медленно изомеризация с инверсией спина

быстро

медленно изомеризация с инверсией спина

Стереоспецифичность присоединения карбенов к алкенам в растворе широко используется для определения мультиплетности генерируемого карбена. Стереоспецифичность присоединения рассматривается как доказательство участия синглетной формы. Отсутствие стереоспецифичности допускает одновременное участие и синглетной и триплетной формы, но может служить иногда основанием для участия только триплетного карбена.

Эффективный и экспериментально очень простой способ превращения алкенов в производные циклопропана основан на реакции алкенов с йодистым метиленом и сплавом цинка и меди. Эта реакция была открыта в 1958 г. Г. Симмонсом и Р. Смитом и сразу же завоевала широкую популярность в синтезе производных циклопропана. Активной частицей в этой реакции является не карбен $:CH_2$, а карбеноид – йодид йодметилцинка $IZnCH_2I$, образующийся при взаимодействии йодистого метилена и цинк–медной пары:

$$CH_2I_2 + Zn(Cu) \rightarrow ICH_2ZnI.$$

Перенос метилена из ICH_2ZnI происходит стереоспецифично, но свободный $:CH_2$ не является интермедиатом и реагирующей частицей в этом процессе является комплекс карбена с йодидом цинка. Реакция Симмонса–Смита представляет собой исключительно удобный метод для превращения алкенов в циклопропаны, хотя выходы продуктов колеблются от 30 до 90%:

$$C_6H_{10} + CH_2I_2 \xrightarrow[\text{эфир, 40°C}]{Zn(Cu)} \text{норкаран} \; (92\%)$$

норкаран

$$CH_2{=}CH{-}COCH_3 + CH_2I_2 \xrightarrow[\text{эфир, 40°C}]{Zn(Cu)} \text{цикло-}(CH_2{-}CH_2{-}CH){-}C(=O)CH_3 \; (50\%)$$

$$CH_3(CH_2)_4CH{=}CH_2 + CH_2I_2 \xrightarrow[\text{эфир, 40°C}]{Zn(Cu)} CH_3(CH_2)_4{-}\text{цикло-}(CH{-}CH_2{-}CH_2) \; (30\%)$$

Другим эффективным способом генерирования карбеноидов является упомянутое ранее каталитическое разложение диазосоединений в присутствии меди и ее солей. Так, например, *транс*-октен-4 при взаимодействии с диазоуксусным эфиром образует эфир *транс*-дипропилциклопропанкарбоновой кислоты:

$H_7C_3CH{=}CHC_3H_7$ + $N_2CHCOOC_2H_5$ —(безводный $CuSO_4$; 90°C)→ (62%)

В реакции присоединения к двойной связи принимает участие не сам карбэтоксикарбен, а карбеноид — комплекс этого карбена с ионом меди. Это легко устанавливается по различному составу продуктов, получаемых из истинных карбенов и карбеноидов меди. Соотношение эндо- и экзо- продуктов присоединения истинного карбэтоксикарбена, полученного при фотолизе диазоуксусного эфира, к циклогексену резко отличается от того, которое наблюдается при катализе медью:

+ $N_2CHCOOC_2H_5$ →

$h\nu$ (31%) (16%)

Cu^{2+} (69%) (4%)

Некоторые карбены настолько активны, что способны присоединяться даже к ароматическому кольцу бензола. Основным продуктом фотолиза диазометана в растворе в бензоле является циклогептатриен-1,3,5:

+ CH_2N_2 —($h\nu$)→

Аналогично реагирует и диазоуксусный эфир:

+ $CHN_2COOC_2H_5$ —($h\nu$)→ $CHCOOC_2H_5$ →

5.5.3.6. РЕАКЦИЯ ВНЕДРЕНИЯ ПО СВЯЗИ С–Н

Уникальной особенностью синглетного карбена является способность внедряться по связи С–Н углеводородов. Реакционная способность синглетного метилена настолько велика, что внедрение его по связи С–Н не избирательно. Связи С–Н для первичного, вторичного и третичного атомов углерода подвергаются атаке синглетного $:CH_2$ примерно с одинаковыми скоростями. Так, например, распределение продуктов внедрения $:CH_2$ в случае *н*-гептана соответствует статистическому распределению изомеров. Для карбэтоксикарбена селективность мало отличается от метилена. Внедрение карбэтоксикарбена по третичной С–Н-связи происходит только в три раза быстрее, чем по первичной С–Н-связи.

Реакции внедрения характерны только для активных синглетных карбенов. Дигалокарбены не внедряются по связи С–Н. Для триплетных карбенов характерны не реакции внедрения по связи С–Н, а отщепление от алканов атома водорода с образованием свободных радикалов:

$$CH_3CH_2CH_3 + \uparrow\overset{\uparrow}{C}H_2 \rightarrow CH_3CH_2\dot{C}H_2 + CH_3-\dot{C}H-CH_3 + \dot{C}H_3.$$

5.5.4. НИТРЕНЫ

Нитрены $R-\ddot{\underset{..}{N}}$, т. е. частицы с одновалентным азотом, являются электронными аналогами карбенов. Нитрен, образующийся в качестве интермедиата при облучении УФ-светом эфиров азидокарбоновой кислоты $N_3-COOC_2H_5$, стереоспецифично присоединяются к алкенам с образованием азиридинов:

$$:\overset{\ominus}{\ddot{N}}=\overset{\oplus}{N}=\ddot{N}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3 \xrightarrow{h\nu} N\equiv N + \left[\ddot{\underset{..}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3\right] \xrightarrow{\text{циклогексен}} C_6H_{10}{>}N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3$$

нитрен (50%)

Однако выходы азиридинов в этом случае, как правило, невысоки и наилучшие результаты достигаются при использовании другой последовательности превращений. Азиды исключительно легко вступают в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения (гл. 25) к двойной связи алкенов, приводящую к триазолину — пятичленному гетероциклу с тремя атомами азота. Формально эта реакция подобна присоединению озона к алкенам с образованием мольозонида. При

фотолизе триазолинов отщепляется молекула азота и получается азиридин, например:

норборнен $\xrightarrow[\text{пентан}]{25°C}$ триазолин $\xrightarrow[\text{ацетон}]{h\nu}$ азиридин (95%) + N≡N

($COOCH_2CH_3$; $N-COOCH_2CH_3$)

Карбены и нитрены играют ключевые роли в перегруппировках Вольфа, Курциуса, Шмидта, Гофмана и т. д. Механизм этих перегруппировок будет рассмотрен в главе 26.

Глава 6
АЛКИНЫ

Углеводороды, содержащие тройную углерод-углеродную связь, называются *алкинами*. Строение простейшего из них — ацетилена — приведено ниже. Ацетилен (этин) имеет линейное строение с очень коротким расстоянием 1,203 Å между ядрами двух атомов углерода:

$$\overset{}{H}\text{—}C\overset{1{,}203\,Å}{\equiv}C\overset{1{,}061\,Å}{\text{—}}H \quad (180^\circ)$$

Связь C—H также короче, чем связи C—H в этилене и этане. Все структурные характеристики ацетилена легко поддаются объяснению, если принять гипотезу об *sp*-гибридизации обоих атомов углерода. Связь C—H, образованная перекрыванием *sp*-гибридной орбитали углерода и *s*-орбитали водорода (*sp—s*), должна быть короче, чем sp^2—*s*-связь C—H в этилене, что и наблюдается в действительности. Длина C—H связи уменьшается в ряду: $sp^3-s > sp^2-s > sp-s$. Одна из углерод-углеродных связей в ацетилене образована перекрыванием двух эквивалентных *sp*-гибридных

Таблица 6.1

Физические свойства алкинов

Алкин	Формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность, г/мл
Этин (ацетилен)	$HC\equiv CH$	−82	−84	0,620 при −80°С
Пропин	$CH_3C\equiv CH$	−104	−23	0,678 при −27°С
Бутин-1	$CH_3CH_2-C\equiv CH$	−130	8	0,67
Бутин-2	$CH_3C\equiv C-CH_3$	−28	27	0,69
Пентин-1	$CH_3CH_2-C\equiv CH$	−95	40	0,69
Пентин-2	$CH_3CH_2C\equiv CCH_3$	−101	55	0,71
3-Метил-бутин-1	$(CH_3)_2CH-C\equiv CH$	—	28	0,67
Гексин-1	$CH_3(CH_2)_3C\equiv CH$	−124	71	0,73
Гексин-2	$CH_3CH_2CH_2C\equiv C-CH_3$	−92	84	0,71
Гексин-3	$CH_3CH_2C\equiv CCH_2CH_3$	−51	82	0,73
3,3-Диметил-бутин-1 (*трет*-Бутил-ацетилен)	$(CH_3)_3C-C\equiv CH$	−81	38	0,67
Гептин-1	$CH_3(CH_2)_4C\equiv CH$	−80	100	0,73
Октин-1	$CH_3(CH_2)_5C\equiv CH$	−70	126	0,75
Нонин-1	$CH_3(CH_2)_6C\equiv CH$	−65	151	0,76
Децин-1	$CH_3(CH_2)_7C\equiv CH$	−40	182	0,77
Децин-5	$CH_3(CH_2)_3C\equiv C(CH_2)_3CH_3$	—	78 при 25 мм Hg	—

орбиталей: это σ-связь. Две другие углерод-углеродные связи являются π-связями и образуются при перекрывании двух p_z и двух p_y орбиталей. Электронная плотность в двух ортогональных π-связях образует тор с цилиндрической осью симметрии. Более подробное описание электронной конфигурации ацетилена дано в главе 1.

Физические свойства алкинов представлены в табл. 6.1.

6.1. НОМЕНКЛАТУРА

Простые алкины, согласно общей номенклатуре, рассматриваются как производные ацетилена, у которого один или два атома водорода замещены на алкильные группы:

$CH_3CH_2\equiv C-CH_3$	$(CH_3)_3C-C\equiv CH$	$C_6H_5C\equiv CC_6H_5$
этилметилацетилен	*трет*-бутилацетилен	дифенилацетилен

В систематической номенклатуре ИЮПАК для алкинов введено окончание «ин», которое заменяет окончание «ан» алканов:

$$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_3 \qquad CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C{\equiv}CCH_3$$

пентин-2 3,3-диметилбутин-1

$$\overset{8}{C}H_3\overset{7}{C}H_2-\overset{6}{C}H_2-\overset{5}{C}H(CH_2CH_3)-\overset{4}{C}{\equiv}\overset{3}{C}-\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}H_3$$

5-этилоктин-3

Если имеется другая функциональная группа, такая как OH, CHO, COOH и др., именно она определяет начало нумерации:

$$HO-CH_2-CH_2CH_2C{\equiv}CH \qquad H-\overset{1}{C}(=O)-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{4}{C}{\equiv}\overset{5}{C}H$$

4-пентин-1-ол 3-метил-4-пентиналь

Если в молекуле присутствуют одновременно и двойная и тройная связи, при нумерации предпочтение отдается двойной связи:

$$H\overset{6}{C}{\equiv}\overset{5}{C}-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2 \qquad CH_3CH=CH-C{\equiv}CH$$

1-гексен-5-ин пентен-3-ин-1

6.2. ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИНОВ

Методы получения алкинов можно разделить на две группы: алкилирование ацетиленид-аниона и реакции отщепления, приводящие к образованию тройной связи.

6.2.1. АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНИД-ИОНА И КАРБАНИОНОВ ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЛКИНОВ

Ацетиленид-ионы алкилируются под действием первичных алкилбромидов и алкилиодидов с образованием алкинов с выходом обычно более 70%. Эта реакция, в сущности, представляет собой типичный процесс бимолекулярного нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (гл. 9), где роль нуклеофильного агента выполняют карбанионы ацетилена или алкина-1:

$$R^1C{\equiv}C^{\ominus} + R^2CH_2Br \xrightarrow{\text{ГМФТА или ДМСО}} R^1C{\equiv}CCH_2R^2 + Br^{\ominus}.$$

Карбанионы ацетилена и его гомологов представляют собой не только очень сильный нуклеофильный агент, но также и сильное основание, для которого pK_a сопряженной кислоты равно 25. По этой причине высокие выходы алкинов достигаются при использовании в качестве алкилирующего агента только неразветвленных первичных алкилгалогенидов. Для вторичных алкилгалогенидов выходы алкинов резко снижаются и редко превышают 10% вследствие конкурирующего *E*2-элиминирования (гл. 10).

Третичные алкилгалогениды нацело подвергаются элиминированию под действием карбаниона как сильного основания. Для достижения оптимального выхода алкина, как и для других процессов S_N2-типа, реакцию следует проводить в среде диполярных апротонных растворителей (гл. 9), лучшими из которых являются гексаметилфосфотриамид (ГМФТА), N-метилпирролидон и ДМСО. Аналогичные результаты часто достигаются в ТГФ — жидк. NH_3. В табл. 6.2 приведены некоторые типичные примеры алкилирования ацетиленидов натрия и лития.

Этот метод непригоден для введения вторичной или третичной алкильной группы. Для получения алкинов, содержащих вторичную или третичную алкильную группу при тройной связи, в настоящее время разработан эффективный способ, основанный на алкилировании дианионов алкинов с концевой тройной связью. Когда терминальный алкин обрабатывают двумя молями очень сильного основания, такого как *н*-бутиллитий *н*-C_4H_9Li или ди-*изо*-пропиламид лития LiN (*изо*-C_3H_7)$_2$, образуется дианион, в котором заряд локализован на ацетиленовом и так называемом пропаргильном атоме углерода, находящемся рядом с тройной связью. Например, при взаимодействии 3-метилбутина-1 с двумя эквивалентами *н*-бутиллития в ТГФ получается дианион:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv CH + 2\text{н-}C_4H_9Li \xrightarrow[\text{ТГФ, }-78^\circ C]{} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{Li}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv C-Li +$$

$$+2C_4H_{10} \xrightarrow[\text{ТГФ, }-20^\circ C]{CH_3I} (CH_3)_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-C\equiv C^{\ominus} \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow (CH_3)_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-C\equiv CH + LiOH. \quad (78\%)$$

Алкилирование пропаргильного дианиона первичными алкилгалогенидами (одним молем RCH_2Br или RCH_2I) осуществляется

Таблица 6.2

Синтез алкинов алкилированием ацетиленид-ионов

1) $$HC{\equiv}CH \xrightarrow[\text{жидкий } NH_3,\,-33^\circ C]{NaNH_2} HC{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus} \xrightarrow[\text{жидкий } NH_8,\,-33^\circ C]{CH_3(CH_2)_3I}$$

$$\rightarrow HC{\equiv}C-CH_2CH_2CH_2CH_3 + NaI$$

2) $$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}CH + \textit{н}\text{-}C_4H_9Li \xrightarrow[\text{ГМФТА}-\text{ТГФ};\,-25^\circ C]{} CH_3(CH_2)_3C{\equiv}C-Li \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[\text{ТГФ}-\text{ГМФТА};\,25^\circ C]{CH_3(CH_2)_3CH_2Br} \underset{(90\%)}{CH_3(CH_2)_3C{\equiv}C-(CH_2)_4CH_3} + LiBr$$

3) $$2HC{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus} + BrCH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{ТГФ},\,25^\circ C]{} \underset{(81\%)}{HC{\equiv}CCH_2CH_2C{\equiv}CH} + 2NaBr$$

4) $$HC{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus} + CH_3(CH_2)_3Br \xrightarrow[\text{ГМФТА},\,25^\circ C]{} CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[2)\,CH_3(CH_2)_3Br,\,\text{ТГФ},\,21^\circ C]{1)\,NaNH_2} \underset{(76\%)}{CH_3(CH_2)_3C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3} + 2NaBr$$

5) $$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}C-Li + (CH_3)_2CHBr \xrightarrow[\text{ГМФТА}-\text{ТГФ};\,25^\circ C]{}$$

$$\rightarrow \underset{(6\%)}{CH_3(CH_2)_3C{\equiv}C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3} + CH_3CH{=}CH_2 + \underset{(94\%)}{CH_3(CH_2)_3C{\equiv}CH}$$

6) $$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}C-Li + CH_3CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2Br \xrightarrow[\text{ГМФТА},\,25^\circ C]{}$$

$$\rightarrow \underset{(37\%)}{CH_3(CH_2)_3C{\equiv}CCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2CH_3} + \underset{(63\%)}{CH_3(CH_2)_2C{\equiv}CH} + CH_3CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

исключительно по пропаргильному атому углерода и не затрагивает менее реакционноспособный *sp*-гибридный ацетиленовый карбанионный центр. Алкилирование дианионов алкинов-1 по пропаргильному положению представляет собой полезный и доступный способ получения замещенных ацетиленов с разветвленной вторичной или третичной алкильной группой при ацетиленовом углеродном атоме. Это особенно ценно потому, что прямое алкилирование ацетиленид-моноаниона нельзя осуществить под действием вторичных и третичных алкилгалогенидов.

6.2.2. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ВИЦИНАЛЬНЫХ ДИГАЛОГЕНИДОВ

Отщепление двух молекул галогеноводорода от вицинальных дигалогенидов представляет собой один из самых распространенных методов создания тройной углерод-углеродной связи. Поскольку исходные вицинальные дигалогениды получают присоединени-

ем брома или хлора к алкенам, весь процесс галогенирования–дегидрогалогенирования является двухстадийным методом превращения алкенов в алкины. Отщепление галогеноводорода достигается с помощью сильных оснований, таких как КОН в этаноле, КОН в диэтиленгликоле или триэтиленгликоле. Для отщепления последовательно двух молекул галогеноводорода требуются очень жесткие условия, и для сокращения времени реакций нередко используют раствор КОН в диэтиленгликоле или триэтиленгликоле при 200–290°С вместо обычного спиртового раствора КОН:

$$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5 + Br_2 \xrightarrow[CCl_4]{} C_6H_5\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H{-}C_6H_5 \rightarrow$$

$$\xrightarrow[\text{триэтиленгликоль, }290^{\circ}C]{2KOH} \underset{(88\%)}{C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5} + KBr + 2H_2O.$$

Применение спиртов в качестве растворителя в процессе элиминирования имеет очень важный недостаток при синтезе алкинов со строго определенным положением тройной связи. В спиртовой среде в жестких условиях выше 150°С происходит миграция тройной связи и алкины-1 изомеризуются с перемещением тройной связи внутрь цепи:

$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{спирт, }175^{\circ}C]{2KOH} CH_3CH_2C{\equiv}CCH_3.$$

Напомним, что дизамещенные при тройной связи алкины термодинамически более стабильны, чем терминальные алкины. Для получения терминальных алкинов лучше использовать амид натрия в жидком аммиаке:

$$CH_3(CH_2)_7\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2Br \xrightarrow[\text{жидкий }NH_3;\ -33^{\circ}C]{2NaNH_2} \underset{(72\%)}{C_8H_{17}C{\equiv}CH} + 2NaBr + 2NH_3;$$

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow[CCl_4]{Br_2}$$

$$\rightarrow CH_3(CH_2)_7\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}H{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H(CH_2)_7COOH \xrightarrow[\text{жидкий }NH_3;\ -33^{\circ}C]{2NaNH_2}$$

$$\underset{(60\%)}{CH_3(CH_2)_7C{\equiv}C(CH_2)_7COOH} \text{ (стеароловая кислота).}$$

Для синтеза алкинов-1 наиболее эффективна другая модификация дегидрогалогенирования 1,2-дигалогеналканов с использованием КОН в гександиоле-2,5 в присутствии межфазного катализатора

$$RCHBr{-}CH_2Br \xrightarrow[\text{гександиол-2,5}]{KOH;\ NR_4^+Cl^-} RC{\equiv}CH\ (80-85\%).$$

6.2.3. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГЕМИНАЛЬНЫХ ДИГАЛОГЕНИДОВ

Геминальные дигалогениды получаются с удовлетворительным выходом при действии на кетон пятихлористого фосфора и пиридина в бензоле. Отщепление галогеноводорода достигается действием КОН в диэтиленгликоле, однако наилучшие результаты достигаются при применении амида натрия в смеси жидкого аммиака и эфира:

$$R^1\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2R^2 \xrightarrow[C_6H_6]{PCl_5,\ C_5H_5N} R^1CCl_2CH_2R^2 \xrightarrow[\text{жидкий } NH_3-\text{эфир}]{2NaNH_2}$$

$$\rightarrow \underset{50-75\%}{R^1{-}C{\equiv}C{-}R^2} + 2NaCl + 2NH_3.$$

6.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

Ацетилен и терминальные алкины обладают свойствами слабых С—Н-кислот с $pK_a \sim 25$ (гл. 3). Они образуют соли при взаимодействии с амидом натрия, *н*-бутиллитием, ди-*изо*-пропиламидом лития и другими сильными основаниями, pK_a сопряженных кислот которых выше тридцати:

$$HC{\equiv}CH + 2NaNH_2 \xrightarrow[\text{жидкий } NH_3]{} NaC{\equiv}CNa + 2NH_3;$$

$$RC{\equiv}CH + C_4H_9Li \xrightarrow{\text{ТГФ}} RC{\equiv}C{-}Li + C_4H_{10}.$$

Терминальные алкины образуют серебряные или медные соли при взаимодействии с аммиачным раствором гидроксида серебра или меди(I), которые нерастворимы в воде, спирте и большинстве других растворителей:

$$RC{\equiv}CH + Ag(NH_3)_2^{\oplus}HO^{\ominus} \rightarrow RC{\equiv}CAg + H_2O + 2NH_3.$$

Во многих реакциях алкинов происходит присоединение полярных реагентов по тройной связи. Так же как двойная связь в алкенах является более слабой, чем две одинарные σ-связи (гл. 5), тройная связь слабее, чем три одинарных σ-связи. Энергия тройной связи в ацетилене составляет 200 ккал/моль, тогда как энергия

углерод-углеродной связи в этане — 88 ккал/моль. Это означает, что реакции алкинов, сопровождающиеся разрывом двух π-связей и образованием четырех новых σ-связей, термодинамически благоприятны, поскольку сопровождаются выделением тепла.

6.3.1. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Гидрирование алкинов происходит примерно в тех же условиях и в присутствии тех же катализаторов, что и гидрирование алкенов. Первая стадия гидрирования ацетилена до этилена более экзотермична, чем вторая, где этилен превращается в этан:

$$HC{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_2{=}CH_2 + \Delta H^\circ; \quad \Delta H^\circ = -42 \text{ ккал/моль};$$

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3{-}CH_3 + \Delta H^\circ; \quad \Delta H^\circ = -33 \text{ ккал/моль}.$$

Из этих данных следует, что гидрирование алкинов, в принципе, можно остановить на стадии образования алкена. Однако с большинством катализаторов алкины гидрируются прямо до алканов:

$$R^1C{\equiv}CR^2 + 2H_2 \xrightarrow{\text{Pt или Ni}} R^1CH_2CH_2R^2.$$

Тем не менее можно подобрать условия таким образом, чтобы остановить гидрирование на первой стадии. Катализатором восстановления алкинов до алкенов служит палладий на карбонате кальция, дезактивированный обработкой ацетатом свинца (катализатор Линдлара), или другая его разновидность — палладий на сульфате бария, дезактивированный хинолином. Гидрирование алкинов на катализаторе Линдлара происходит стереоселективно с образованием *цис*-алкенов. Стереохимическая чистота *цис*-алкенов в этом случае не превышает 96%, т. е. наряду с *цис*-алкеном всегда получается 5–10% *транс*-изомера. В качестве наиболее типичного примера приведем гидрирование ацетиленового спирта до *цис*-алкенола — ключевой стадии в синтезе половых аттрактантов насекомых, например полового феромона капрового жука — 14-метил-8*Z*-гексадецен-1-аля:

$$CH_3CH_2CH(CH_3)(CH_2)_4C{\equiv}C(CH_2)_6CH_2OH + H_2 \xrightarrow[\text{хинолин; 20°C; } CH_3CH_2OH]{Pd/CaCO_3-(CH_3COO)_2Pb}$$

$$\rightarrow CH_3CH_2CH(CH_3)(CH_2)_4CH{=}CH(CH_2)_6CH_2OH \text{ (цис; H и H по одну сторону)} +$$

92%

$$+\ CH_3CH_2CH(CH_3)(CH_2)_4CH{=}CH(CH_2)_6CH_2OH \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 20^\circ C]{CrO_3\cdot C_5H_5N\cdot HCl}$$

8%

$$\rightarrow CH_3CH_2{-}CH(CH_3){-}(CH_2)_4CH{=}CH(CH_2)_6CHO.$$

феромон капрового жука

Доля *транс*-изомера уменьшается до 5% при гидрировании при −30°С и возрастает до 20% при гидрировании при +50°С.

Другим интересным примером избирательного восстановления тройной связи на катализаторе Линдлара является гидрирование *цис*-циклодека-1-ен-6-ина, где двойная связь не затрагивается:

$$\text{цис-циклодека-1-ен-6-ин} + H_2 \xrightarrow[CH_3OH;\ \text{хинолин}]{Pd/BaSO_4 - Pb(OAc)_2} \text{цис,цис-циклодекадиен-1,6}\ (95\%)$$

цис-циклодека-1-ен-6-ин

(95%)

цис,цис-циклодекадиен-1,6

Для стереоспецифического восстановления диалкилацетиленов до *цис*-алкенов очень удобным и доступным реагентом оказался ди-*изо*-бутилалюминийгидрид $(CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2)_2AlH$, сокращенно называемый ДИБАЛ-Н:

$$RC{\equiv}CR + [(CH_3)_2CHCH_2]_2AlH \xrightarrow[\text{толуол, } 0^\circ - (-10^\circ)\text{, в азоте}]{}$$

$$\rightarrow (H)(R)C{=}C(R)(Al[CH_2{-}CH{-}(CH_3)_2]_2) \xrightarrow[CH_3OH \text{ или } C_2H_5OH,\ -10^\circ C]{}$$

$$\rightarrow (H)(R)C{=}C(R)(H)$$

цис-алкен

Так, например, при восстановлении циклододецина с помощью ДИБАЛ-Н образуется исключительно *цис*-изомер циклододецена:

$$\text{циклододецин} \xrightarrow[2)\ CH_3OH]{1)\ \text{ДИБАЛ-Н, толуол, } 0^\circ C} \text{цис-циклододецен}\ (98\%)$$

(98%)

Селективное восстановление тройной связи до двойной объясняется тем, что алкены очень медленно восстанавливаются ДИБАЛ-Н до алканов при 70–80°С, тогда как восстановление алкинов до *цис*-алкенов осуществляется уже при 0–(–10°С). ДИБАЛ-Н получается в промышленности при взаимодействии очень чистого порошкообразного алюминия, водорода и триизобутилалюминия. Триизобутилалюминий получают из изобутилена и водорода:

$$4[(CH_3)_2CHCH_2]_3Al + 3H_2 + 2Al \xrightarrow[50-60\,атм]{50-150°C} 6Al[CH_2CH(CH_3)_2]_2;$$

$$6CH_2{=}C(CH_3)_2 + 2Al + 3H_2 \xrightarrow[50-60\,атм]{50-150°C} 2[(CH_3)_2CH-CH_2]_3Al.$$

Для получения из алкина олефина *цис*-конфигурации 98–99% стереохимической чистоты в качестве катализатора гетерогенного гидрирования следует использовать коллоидальный никель (коммерческое название P–2–Ni). Такой катализатор получается в результате восстановления ацетата никеля боргидридом натрия в спирте в присутствии 1,2-этилендиамина $H_2NCH_2CH_2NH_2$, который препятствует дальнейшему гидрированию алкена до алкана:

$$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3 + H_2 \xrightarrow[CH_3CH_2OH;\,NH_2CH_2CH_2NH_2;\,20°C]{(CH_3COO)_2Ni;\,NaBH_4}$$

$$\rightarrow \; (CH_3CH_2)HC{=}CH(CH_2CH_3) \; (цис) \quad (99\%)$$

$$HOCH_2C{\equiv}C(CH_2)_4-OH + H_2 \xrightarrow[CH_3CH_2OH;\,NH_2CH_2CH_2NH_2;\,20°C]{(CH_3COO)_2Ni;\,NaBH_4}$$

$$\rightarrow \; (HO-CH_2)HC{=}CH((CH_2)_4OH) \; (цис) \quad (98\%)$$

транс-Изомеры алкенов получаются при восстановлении нетерминальных алкинов раствором натрия или лития в жидком аммиаке при –33°С. Растворы щелочных металлов в жидком аммиаке обладают свойствами сильного восстановителя (см. гл. 12) в отличие от амидов щелочных металлов, играющих роль очень сильного основания. Восстановление алкинов натрием в жидком аммиаке протекает полностью стереоспецифично с образованием только *транс*-изомера алкена. Для этого процесса предложен механизм двухэлектронного восстановления тройной связи с образованием в качестве интермедиатов последовательно анион-радикала,

винил-радикала и винил-аниона. Первый электрон направляется на разрыхляющую π-орбиталь с образованием анион-радикала. Далее анион-радикал протонируется аммиаком и дает винильный радикал, который присоединяет еще один электрон с образованием винил-аниона. В конце концов винил-анион отщепляет протон от аммиака, выполняющего роль N–H-кислоты, в результате чего получается *транс*-алкен и амид-анион:

1) $RC{\equiv}CR + Na \xrightarrow[\text{восстановление}]{\text{одноэлектронное}} Na^{\oplus} + [R\dot{\ddot{C}}{=}\dot{C}R]^{\dot{-}}$ (анион-радикал)

2) $[R\ddot{C}{=}\dot{C}R]^{\dot{-}} + NH_3 \longrightarrow NH_2^{\ominus}$ + винил-радикал

3) винил-радикал + $Na \xrightarrow[\text{восстановление}]{\text{одноэлектронное}} Na^{\oplus}$ + винил-анион

4) винил-анион + $NH_3 \longrightarrow NH_2^{\ominus}$ + *транс*-алкен

Стереохимия конечного продукта восстановления, по-видимому, определяется восстановлением винил-радикала до винил-аниона в стадии (3). Винил-радикал существует в *цис*- и *транс*-формах, которые находятся в равновесии, где в сильной степени преобладает *транс*-форма. Обе формы восстанавливаются до *цис*- и *транс*-винил-анионов с примерно равной скоростью, но преобладающей формой оказывается *транс*-винил-анион, который получается при одноэлектронном восстановлении преобладающего *транс*-винил-радикала. Взаимопревращение *цис*- и *транс*-форм винил-анионов происходит медленно, и скорость этого превращения много меньше скорости протонирования аниона аммиаком в стадии (4).

В качестве примера восстановления алкинов натрием в жидком аммиаке приведем восстановление децина-5 до *транс*-децена-5 с выходом 78% и стереохимической чистотой 100%.

$$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3 \xrightarrow[\text{жидкий } NH_3,\,-33^\circ C]{Na} \rightarrow CH_3(CH_2)_3(H)C{=}C(H)(CH_2)_3CH_3 \ (78\%)$$

Аналогично восстанавливаются стеароловая кислота до элаидиновой кислоты и диалкины до *транс,транс*-диенов:

$$\underset{\text{стеароловая кислота}}{CH_3(CH_2)_7C{\equiv}C(CH_2)_7COOH} \xrightarrow[\text{жидкий } NH_3,\,-33°C]{Li} \underset{\text{элаидиновая кислота (84\%)}}{CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH}$$

$$CH_3C{\equiv}C(CH_2)_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[\text{жидкий } NH_3]{Na} \underset{(72\%)}{CH_3CH{=}CH(CH_2)_3CH{=}CHCH_3}$$

Восстановление дизамещенных при тройной связи алкинов до *транс*-алкенов под действием раствора натрия в жидком аммиаке широко используется в синтезе биологически активных соединений. В качестве примера приведем синтез полового феромона вредителя канадской ели:

$$HO(CH_2)_{10}Br \xrightarrow{\text{дигидропиран};\ HCl} \text{ТГП}{-}O{-}(CH_2)_{10}Br \xrightarrow[\text{ГМФТА}]{LiC{\equiv}CCH_2CH_3} \text{ТГП}{-}O{-}(CH_2)_{10}C{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow[CH_3OH]{HCl;\ t°}$$

$$\longrightarrow HO(CH_2)_{10}C{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow[-33°C]{Na,\ NH_3\ \text{жидкий}} \underset{\text{транс-11-тетрадецен-1-ол}}{HO{-}(CH_2)_{10}CH{=}CHCH_2CH_3} \xrightarrow[CH_2Cl_2]{C_5H_5\overset{\oplus}{N}HCrO_3Cl^{\ominus}}$$

$$\underset{\text{транс-11-тетрадеценаль}}{OHC{-}(CH_2)_9CH{=}CHCH_2CH_3}$$

Исходным веществом служит 10-бромдеканол-1, в котором гидроксильную группу защищают с помощью дигидропирана, превращая ее в тетрагидропирановый простой эфир (гл. 11). Конденсация защищенного бромгидрина с 1-бутиниллитием в ГМФТА приводит к дизамещенному при тройной связи алкину. Тетрагидропиранильная защитная группа удаляется действием HCl в метаноле, а

ацетиленовыи спирт далее восстанавливается натрием в жидком аммиаке до алкенола *транс*-конфигурации. Окисление первичной спиртовой группы до альдегида хлорхроматом пиридиния (гл. 11) завершает синтез полового феромона вредителя ели.

Восстановление алкинов до *транс*-алкенов стереохимической чистоты 97–98% может быть осуществлено также с помощью алюмогидрида лития в диглиме при 140–150°С:

$$CH_3(CH_2)_7C{\equiv}C(CH_2)_7CH_3 \xrightarrow[\text{диглим, 140–150°C}]{LiAlH_4}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_3(CH_2)_7 & & H \\ & C{=}C & \\ H & & (CH_2)_7CH_3 \end{matrix}$$

(95%)

Следует отметить, что алкены не восстанавливаются ни раствором щелочного металла в жидком аммиаке, ни алюмогидридом лития.

6.3.2. ГИДРОБОРИРОВАНИЕ

Гидриды бора присоединяются к тройной связи алкинов. Гидроборирование алкинов открывает путь к синтезу нескольких классов соединений: алкенов, винилгалогенидов, альдегидов и кетонов. Гидроборирование алкинов с концевой тройной связью с помощью BH_3 не удается остановить на стадии присоединения одного моля BH_3, приводящего к винилборану. Винилбораны присоединяют еще одну молекулу BH_3 с образованием сложной смеси 1,1-диборильных полимеров, не играющих заметной роли в органическом синтезе. Трудность получения винилборанов можно преодолеть благодаря применению более селективного пространственно затрудненного дисиамилборана или дициклогексилборана:

$$RC{\equiv}CH + Sia_2BH \xrightarrow[\text{ТГФ; 0°C}]{} \begin{matrix} R & & H \\ & C{=}C & \\ H & & BSia_2 \end{matrix},$$

где

$$\left[\begin{matrix} (CH_3)_2CH & & \\ & C{-} & \\ CH_3 & & H \end{matrix}\right]_2{-}BH = Sia_2BH.$$

Присоединение Sia_2BH к алкину-1 при 0°С останавливается на стадии образования винилборана с выходом, близким к количественному.

Реакция алкинов-1 с дисиамилбораном протекает строго региоспецифично и стереоспецифично как *син*-присоединение; группа $BSia_2$ присоединяется к концевому атому углерода. Исключительно полезным и удобным реагентом для гидроборирования алкинов оказался так называемый пирокатехинборан, который при 65°С в ТГФ присоединяется по тройной связи с региоселективностью, подобной присоединению дисиамилборана:

$$C_4H_9C\equiv CH + C_6H_4O_2BH \xrightarrow[70^\circ C]{ТГФ} C_4H_9(H)C{=}C(H)B(O_2C_6H_4)\ (93\%) + C_4H_9(B(O_2C_6H_4))C{=}CH_2\ (7\%)$$

Сам пирокатехинборан получается при взаимодействии пирокатехина с дибораном в ТГФ:

$$2\,C_6H_4(OH)_2 + B_2H_6 \xrightarrow[0-20^\circ C]{ТГФ} 2\,C_6H_4O_2BH + 4H_2$$

Алкины с неконцевой тройной связью также присоединяют дисиамилборан, пирокатехинборан и другие гидриды бора общей формулы R_2BH. Реакция протекает стереоспецифично как *син*-присоединение. Гидроборирование несимметричных алкинов происходит региоселективно, и группа BR_2 присоединяется к наименее пространственно затрудненному концу тройной связи:

$$(CH_3)_3C{-}C\equiv CCH_3 + C_6H_4O_2BH \xrightarrow[65^\circ C]{ТГФ} (CH_3)_3C(H)C{=}C(CH_3)B(O_2C_6H_4)\ (95\%) + (CH_3)_3C(B(O_2C_6H_4))C{=}C(CH_3)H\ (5\%)$$

$$C_6H_{11}C\equiv CCH_3 + C_6H_4O_2BH \xrightarrow[65^\circ C]{ТГФ} C_6H_{11}(H)C{=}C(CH_3)B(O_2C_6H_4) + C_6H_{11}(B(O_2C_6H_4))C{=}C(CH_3)H\ (8\%)$$

Симметричные алкины дают единственный продукт присоединения одного моля R_2BH.

17—3897

Винилбораны, получающиеся при моногидроборировании терминальных и нетерминальных алкинов (алкинов с концевой и неконцевой тройной связью), служат ключевыми реагентами для многих превращений в современном органическом синтезе. В этом разделе мы рассмотрим некоторые наиболее важные реакции с участием винилборанов. Кислотное расщепление винилборанов под действием карбоновых кислот с образованием алкенов происходит стереоспецифично с полным сохранением конфигурации. Двухстадийный процесс гидроборирования алкинов с неконцевой тройной связью с последующим протолизом уксусной кислотой приводит к образованию алкена исключительно *цис*-конфигурации:

$$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow[2)\,CH_3COOH]{1)\,Sia_2BH,\,ТГФ} \underset{(82\%)}{\begin{matrix} CH_3CH_2 & & CH_2CH_3 \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix}}$$

Этот двухстадийный процесс служит эффективным синтетическим эквивалентом каталитическому восстановлению алкинов до *цис*-алкенов на катализаторах Линдлара и P–2–Ni. Превращение алкинов в *цис*-алкены с помощью гидроборирования широко используется в синтезе биологически активных веществ, например полового феромона цитрусового червя — опасного вредителя цитрусовых деревьев:

$$CH_3CH_2C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_{10}{-}OH \xrightarrow[2)\,CH_3COOH,\,0^\circ C]{1)\,(C_6H_{11})_2BH}$$

$$\rightarrow CH_3CH_2CH \overset{Z}{=} CH{-}CH \overset{Z}{=} CH(CH_2)_{10}OH \xrightarrow{C_5H_5\overset{\oplus}{N}HCrO_3Cl^{\ominus}}$$

$$\rightarrow CH_3CH_2CH \overset{Z}{=} CH{-}CH \overset{Z}{=} CH(CH_2)_9{-}C{\overset{O}{\lessgtr}}H.$$

Стереоселективное расщепление винилборанов бромом или йодом в присутствии метилата натрия в метаноле приводит к получению винилбромидов или винилйодидов с полным сохранением конфигурации при двойной связи:

$$\begin{matrix} CH_3(CH_2)_5 & & H \\ & C{=}C & \\ H & & B(O_2C_6H_4) \end{matrix} \xrightarrow[CH_3OH]{I_2-CH_3ONa} \underset{(80\%)}{\begin{matrix} CH_3(CH_2)_5 & & H \\ & C{=}C & \\ H & & I \end{matrix}}$$

Наиболее важной реакцией с участием винилборанов является окислительное расщепление связи C–B под действием щелочного раствора перекиси водорода. Как и для алкенов, при этом проис-

ходит замена BR_2 группы на гидроксил по механизму, описанному ранее в главе 5. Первоначальным продуктом окислительного расщепления является ненасыщенный спирт, содержащий гидроксильную группу при двойной связи, обычно называемой енолом. Енол немедленно изомеризуется (см. гл. 16) в более устойчивое карбонильное соединение — альдегид или кетон. Винилбораны, содержащие атом бора у концевого углеродного атома, при окислении щелочным раствором перекиси водорода дают альдегиды, остальные винилбораны в тех же условиях превращаются в кетоны:

$$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{ТГФ}, 0^\circ C]{Sia_2BH} \underset{H}{\overset{CH_3(CH_2)_3}{}}\!\!>C{=}C<\!\!\underset{BSia_2}{\overset{H}{}} \rightarrow$$

$$\xrightarrow[pH\,7-8;\,H_2O_2]{} \left[\underset{H}{\overset{CH_3(CH_2)_3}{}}\!\!>C{=}C<\!\!\underset{OH}{\overset{H}{}}\right]_{\text{енол}} \rightarrow \underset{(88\%)}{CH_3(CH_2)_3CH_2C\!\!<\!\!\underset{H}{\overset{O}{}}}$$

$$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow[2)\,H_2O_2;\,NaOH;\,H_2O]{1)\,Sia_2BH}$$

$$\rightarrow \left[\underset{H}{\overset{CH_3CH_2}{}}\!\!>C{=}C<\!\!\underset{OH}{\overset{CH_2CH_3}{}}\right]_{\text{енол}} \rightarrow \underset{(97\%)}{CH_3(CH_2)_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2CH_3}$$

Двухстадийный процесс гидроборирования алкинов с последующим окислением перекисью водорода с точки зрения конечного результата эквивалентен присоединению воды по тройной связи. Для алкинов с концевой тройной связью он приводит к образованию альдегида, что соответствует *анти*-марковниковской региоселективности гидратации тройной связи. Для сравнения отметим, что кислотно-катализируемая прямая гидратация алкинов протекает в полном соответствии с правилом Марковникова и приводит к образованию кетонов (см. гл. 6). 9-Борабицикло(3.3.1)нонан (9-ББН) удивительно инертен по отношению к алкинам, хотя легко присоединяется к алкенам. Это позволяет селективно гидроборировать двойную связь в присутствии тройной связи в енинах:

$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\,H_2O_2;\,NaOH;\,H_2O]{1)\,9\text{-ББН}\cdot\text{ТГФ}}$$

$$\rightarrow CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_2CH_2CH_2OH.$$

Меркурирование винилборанов приводит к получению винильных ртутноорганических соединений со строго определенной стереохимией:

$$\underset{H}{\overset{R}{>}}C{=}C\underset{B(O_2C_6H_4)}{\overset{H}{<}} \xrightarrow[2)\,NaCl]{1)\,Hg(OAc)_2,\,CH_3OH} \underset{H}{\overset{R}{>}}C{=}C\underset{HgCl}{\overset{H}{<}}$$

В присутствии основания — метилата натрия — винилбораны подвергаются кросс-сочетанию с помощью комплексов одновалентной меди или нульвалентного палладия. Продуктами этого сочетания оказываются *транс*,*транс*-1,3-диены:

$$\underset{H}{\overset{(CH_3)_3C}{>}}C{=}C\underset{B(O_2C_6H_4)}{\overset{H}{<}} \xrightarrow[2)\,CuBr\cdot S(CH_3)_2]{1)\,CH_3ONa}$$

$$\longrightarrow \underset{H}{\overset{(CH_3)_3C}{>}}C{=}C\overset{H}{<}\underset{H}{>}C{=}C\underset{C(CH_3)_3}{\overset{H}{<}} \quad (98\%)$$

E,*E*-1,3-диен

Это только некоторые из разнообразных превращений на основе винилборанов, разработанных за последние годы.

6.3.3. ОКИСЛЕНИЕ АЛКИНОВ

Алкины с неконцевой тройной связью служат потенциальным источником для синтеза 1,2-дикетонов при действии подходящего окислителя. Однако до сих пор не найдено универсального реагента, вызывающего окисление тройной углерод-углеродной связи до 1,2-дикарбонильной группы. Предлагавшийся для этой цели RuO_4 — оксид рутения(VIII) — слишком дорог и часто вызывает дальнейшую окислительную деструкцию 1,2-дикетонов до карбоновых кислот. При взаимодействии дизамещенных ацетиленов с такими сильными окислителями, как перманганат калия, только в совершенно нейтральной среде при pH 7–8 при 0°С окисление удается остановить на стадии образования α-дикетона. Так, например, стеароловая кислота при pH 7,5 окисляется до α-дикетона.

В большинстве случаев окисление сопровождается расщеплением тройной связи с образованием карбоновых кислот:

$$CH_3(CH_2)_7C{\equiv}C(CH_2)_7COOH \xrightarrow[H_2O;\,pH\,7,5;\,0°C]{KMnO_4}$$

$$\rightarrow CH_3(CH_2)_7\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_7COOH;$$

$$CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow[H_2O;\,0°C,\,pH\,7,5]{KMnO_4} \underset{(90\%)}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3};$$

$$R^1C{\equiv}CR^2 \xrightarrow[H_2O,\,t]{KMnO_4} R^1COOH + R^2COOH.$$

Выход продуктов окислительной деструкции алкинов невелик, и эта реакция не играет заметной роли в органическом синтезе. Она используется исключительно для доказательства строения природных соединений ацетиленового ряда. В качестве примера приведем доказательство строения природной ацетиленовой кислоты, содержащейся в листьях тропических растений в Центральной Америке. При ее окислительной деструкции были выделены две кислоты — лауриновая и адипиновая. Это означает, что исходная кислота представляет собой 6-октадециновую кислоту с нормальным углеродным скелетом из семнадцати атомов углерода:

$$CH_3(CH_2)_{10}C{\equiv}C(CH_2)_4COOH \xrightarrow[H_2O;\,t]{KMnO_4} \underset{\text{лауриновая кислота}}{CH_3(CH_2)_{10}COOH} +$$

$$+ \underset{\text{адипиновая кислота}}{HOOC(CH_2)_4COOH}.$$

Гораздо более важное значение имеет окислительное сочетание алкинов-1, катализируемое солями меди (реакция Глазера—Эглинтона). В 1870 г. Глазер обнаружил, что суспензия ацетиленида меди(I) в спирте окисляется кислородом воздуха с образованием 1,3-диинов:

$$C_6H_5C{\equiv}CH + Cu_2Cl_2 \xrightarrow[\text{спирт}]{NH_3} C_6H_5C{\equiv}CCu \xrightarrow[\text{спирт}]{O_2}$$

$$\rightarrow \underset{(90\%)}{C_6H_5C{\equiv}C-C{\equiv}CC_6H_5},$$

$$HOOC-C{\equiv}C-Cu \xrightarrow[\text{ДМФА}]{K_3Fe(CN)_6} \underset{(60\%)}{HOOCC{\equiv}C-C{\equiv}C-COOH};$$

$$C_4H_9C{\equiv}CH + Cu_2Cl_2 + O_2 \xrightarrow{C_5H_5N;\,60°C} \underset{(90\%)}{C_4H_9C{\equiv}C-C{\equiv}C-C_4H_9}.$$

Для окисления ацетиленидов меди(I) в качестве окислителя более эффективен гексацианоферрат калия(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ в ДМЭ или ДМФА. В 1959 г. Эглинтон предложил значительно более удобную модификацию окислительной конденсации алкинов. Алкин-1 окисляют ацетатом меди(II) в растворе пиридина при 60–70°C. Модификация Эглинтона оказалась чрезвычайно полезной для синтеза макроциклических полиинов из α,ω-диинов. В качестве иллюстрации приведем синтез двух циклополиинов при окислительной конденсации гексадиина-1,5 (Ф. Зондхеймер, 1960):

$Cu(OAc)_2$ / C_5H_5N → (6–10%) + (6%) + другие олигомеры

Один из полиинов представляет собой продукт циклотримеризации, другой — циклотетрамеризации исходного гексадиина-1,5. Тример служит исходным реагентом для синтеза ароматического [18]-аннулена (подробнее об анnуленах см. в гл. 12). Аналогично в тех же условиях из нонадиина-1,8 получается его димер — 1,3,10,12-циклооктадекатетраен наряду с тримером, тетрамером и пентамером:

$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$ $\xrightarrow[C_5H_5N]{Cu(OAc)_2}$ (10%)

Для получения несимметричных диинов используют конденсацию галогенацетиленов с алкином-1 (терминальным алкином) в присутствии солей меди(I) и первичного амина (сочетание по Кадио–Ходкевичу, 1957 г.):

$$C_6H_5C{\equiv}CBr + CH{\equiv}C(CH_2)_8COOH \xrightarrow[C_2H_5NH_2;\ CH_3OH]{Cu_2Cl_2} C_6H_5C{\equiv}C{-}C{\equiv}C(CH_2)_8COOH;\ (98\%)$$

$$C_6H_{13}C{\equiv}CBr + HC{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow[C_4H_9NH_2;\ CH_3OH]{Cu_2Cl_2} C_6H_{13}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CCH_2CH_3;\ (90\%)$$

$$CH_3(CH_2)_9C{\equiv}CBr + \\ + HC{\equiv}C(CH_2)_6CH_2OH \xrightarrow[CH_3OH;\, C_4H_9NH_2;\, NH_2OH{\cdot}HCl,\, 0-5°C]{Cu_2Cl_2} \\ \rightarrow \underset{(84\%)}{CH_3(CH_2)_9C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_6CH_2OH}.$$

Исходные бромалкины получаются при действии на алкины-1 гипобромита натрия или из ацетиленидов лития и брома:

$$C_6H_{13}C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{эфир, }-78°C]{C_4H_9Li} C_6H_{13}C{\equiv}CLi \xrightarrow[\text{эфир, }-78°C]{Br_2} \\ \rightarrow C_6H_{13}C{\equiv}CBr + LiBr.$$

Медьорганическое производное терминального алкина генерируют непосредственно в реакционной смеси из Cu_2Cl_2 и алкина-1.

6.3.4. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

Реакции электрофильного присоединения к тройной связи относятся к числу наиболее типичных и важных реакций алкинов. В отличие от электрофильного присоединения к алкенам синтетическое применение этой большой группы реакций намного опережало развитие теоретических представлений о ее механизме. Однако за последние двадцать лет положение существенно изменилось и в настоящее время это одна из бурно развивающихся областей физической органической химии. ВЗМО алкина располагается ниже, чем ВЗМО алкена, и это обстоятельство предопределяет в подавляющем большинстве случаев более низкую скорость присоединения электрофильного агента к алкину по сравнению с алкеном. Другим фактором, определяющим различие в реакционной способности алкинов и алкенов в реакциях электрофильного присоединения, является относительная стабильность интермедиатов, возникающих при присоединении электрофильной частицы к тройной и двойной связям. При присоединении электрофильной частицы H^+ или E^+ к двойной связи образуется циклический или открытый карбокатион (гл. 5). Присоединение H^+ или E^+ к тройной связи приводит к образованию открытого или циклического винил-катиона. В линейном открытом винил-катионе центральный атом углерода находится в *sp*-гибридном состоянии, в то время как вакантная *p*-орбиталь ортогональна π-связи. Поскольку *sp*-гибридный атом углерода винил-катиона обладает более высокой электроотрицательностью по сравнению с sp^2-гибридным атомом углерода алкил-катиона, винил-катион должен быть менее стабилен по сравнению

с алкил-катионом:

$C_{sp}-C_{sp^2}$
H — 1,075Å — C(+) — 1,263Å — C — 1,086Å — H
вакантная *p*-орбиталь
H

Данные квантовомеханических расчетов, а также термодинамические данные для газовой фазы, полученные с помощью масс-спектрометрии высокого давления и спектроскопии ионного циклотронного резонанса, находятся в полном соответствии с этими рассуждениями. В табл. 6.3 приведены термодинамические данные для образования ряда карбокатионов, относящиеся к газовой фазе при 25°С. Из данных, представленных в табл. 6.3, следует, что винил-катион на 47 ккал/моль менее стабилен, чем содержащий то же число атомов углерода этил-катион. Тот же вывод можно сделать и из энтальпии ионизации в газовой фазе CH_3CH_2Cl и $CH_2{=}CHCl$:

$$CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_3\overset{\oplus}{C}H_2 + Cl^{\ominus} + \Delta H_f^{\circ}, \quad \Delta H_f^{\circ} = +191 \text{ ккал/моль};$$

$$CH_2{=}CHCl \rightarrow CH_2{=}\overset{\oplus}{C}H + Cl^{\ominus} + \Delta H_f^{\circ}, \quad \Delta H_f^{\circ} = +223 \text{ ккал/моль}.$$

Нетрудно заменить, что сочетание обоих факторов — более высокой энергии винил-катиона и низко расположенной ВЗМО алкина — предопределяют более низкую реакционную способность алкинов по сравнению с алкенами в реакциях электрофильного присоединения. В табл. 6.4 собраны сравнительные данные по присоединению галогенов, сульфен- и селенилхлоридов, трифторуксусной кислоты и воды к различным алкенам и алкинам, не содержащим какой-либо активирующей или дезактивирующей функциональной группы.

Из этих данных следует, что только присоединение кислотных агентов и воды к тройной и двойной связям происходит с близкими скоростями. Присоединение галогенов, сульфенхлоридов и ряда других реагентов к алкенам протекает в 10^2–10^5 раз быстрее, чем к алкинам. Это означает, что углеводороды, содержащие несопряженные тройную и двойную связи, избирательно присоединяют эти реагенты по двойной связи, например:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH + Br_2 \xrightarrow[-20^{\circ}C]{CCl_4}$$

$$\rightarrow \underset{Br}{\underset{|}{C}H_2}{-}\underset{Br}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2CH_2{-}C{\equiv}CH. \quad (97\%)$$

К данным по сравнительной гидратации алкинов и алкенов следует относиться с осторожностью, поскольку для гидратации алкинов требуется катализ ионами ртути(II), который неэффективен для при-

Таблица 6.3

Теплоты образования ΔH_f° ккал/моль карбокатионов

Карбокатион	ΔH_f° ккал/моль
$\overset{\oplus}{C}H_3$	261
$CH_3\overset{\oplus}{C}H_2$	219
$CH_3CH_2\overset{\oplus}{C}H_2$	208
$CH_8\overset{\oplus}{C}HCH_3$	187
$(CH_3)_3\overset{\oplus}{C}$	174
$CH_2{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2$	226
$CH_2{=}\overset{\oplus}{C}H$	266
$CH_2{=}\overset{\oplus}{C}{-}CH_3$	237
$CH_3CH{=}\overset{\oplus}{C}{-}CH_3$	218

Таблица 6.4

Сравнительная реакционная способность алкинов и алкенов в реакциях электрофильного присоединения

Реакция	Субстраты	$K_{алкен}/K_{алкин}$
Бромирование в уксусной кислоте	$CH_2{=}CH_2/HC{\equiv}CH$	$1{,}14 \cdot 10^4$
	$C_4H_9CH{=}CH_2/C_4H_9C{\equiv}CH$	$1{,}8 \cdot 10^5$
	$C_6H_5CH{=}CH_2/C_6H_5C{\equiv}CH$	$2{,}6 \cdot 10^3$
Хлорирование в уксусной кислоте	$C_6H_5CH{=}CH_2/C_6H_5C{\equiv}CH$	$7{,}2 \cdot 10^2$
	$C_4H_9CH{=}CH_2/C_4H_9C{\equiv}CH$	$5{,}3 \cdot 10^5$
	$C_2H_5CH{=}CHC_2H_5/C_2H_5C{\equiv}C{-}C_2H_5$	$1 \cdot 10^5$
Присоединение 4-хлорфенилсульфенхлорида	$CH_2{=}CH_2/HC{\equiv}CH$	$2{,}8 \cdot 10^4$
n-$Cl{-}C_6H_4SCl$	$C_4H_9CH{=}CH_2/C_4H_9C{\equiv}CH$	840
	$C_6H_5CH{=}CH_2/C_6H_5C{\equiv}CH$	$1{,}8 \cdot 10^2$
Присоединение фенилселенхлорида C_6H_5SeCl	$CH_2{=}CH_2/HC{\equiv}CH$	$5{,}6 \cdot 10^4$
	$C_4H_9CH{=}CH_2/C_4H_9C{\equiv}CH$	$6{,}9 \cdot 10^3$
	$C_6H_5CH{=}CH_2/C_6H_5C{\equiv}CH$	$\sim 1 \cdot 10^2$
Присоединение трифторуксусной кислоты	$C_4H_9CH{=}CH_2/C_4H_9C{\equiv}CH$	5,2
	$C_6H_5CH{=}CH_2/C_6H_5C{\equiv}CH$	0,8
	$C_2H_5CH{=}CHC_2H_5/C_2H_5C{\equiv}CC_2H_5$	2,6
Кислотно-катализируемая гидратация	$C_4H_9CH{=}CH_2/C_4H_9C{\equiv}CH$	3,6
	$C_2H_5CH{=}CHC_2H_5/C_2H_5C{\equiv}C{-}C_2H_5$	16,6
	$C_6H_5CH{=}CH_2/C_6H_5C{\equiv}CH$	0,65

соединения воды к двойной связи. Поэтому данные по гидратации тройной и двойной связей, строго говоря, несопоставимы.

Присоединение галогенов, галогеноводородов, сульфенхлоридов и других электрофильных агентов можно осуществлять ступенчато, что легко проиллюстрировать с помощью следующих примеров:

$$C_2H_5-C\equiv C-C_2H_5 \xrightarrow[\text{эфир}, -20^\circ C]{Br_2} (C_2H_5)(Br)C=C(Br)(C_2H_5) \ (66\%)$$

$$C_2H_5-C\equiv C-C_2H_5 \xrightarrow[\text{эфир}, +20^\circ C]{2Br_2} C_2H_5CBr_2-CBr_2C_2H_5 \ (95\%)$$

$$C_2H_5C\equiv CC_2H_5 + HCl \xrightarrow[CH_3COOH;\ -10^\circ C]{NR_4^+Cl^-} (C_2H_5)(Cl)C=C(H)(C_2H_5) \ (97\%)$$

$$(C_2H_5)(Cl)C=C(H)(C_2H_5) + HCl \xrightarrow[CH_3COOH]{NR_4^+Cl^-} C_2H_5CCl_2CH_2C_2H_5 \ (78\%)$$

6.3.4.а. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ

Присоединение галогеноводородов к алкинам осуществляется по двум различным механизмам: бимолекулярному — Ad_E2 и тримолекулярному — Ad_E3. Механизм Ad_E2 предполагает образование в качестве интермедиата открытого винил-катиона, связанного в контактную или сольватно-разделенную ионную пару с галогенид-ионом. Дальнейшее взаимодействие винил-катиона с галогенид-ионом или растворителем приводит к образованию смеси *цис-* и *транс-*изомеров винилгалогенидов и *цис-* и *транс-*изомеров продуктов сопряженного присоединения.

$$ArC\equiv C-R + HCl \xrightarrow[CH_3COOH]{Ad_E2} (Ar)\overset{\oplus}{C}=C(H)(R)\ Cl^\ominus \rightleftharpoons \overset{\oplus}{C}(Ar)=C(H)(R)\ Cl^\ominus \xrightarrow[CH_3COOH]{Cl^\ominus \text{ или}}$$

$$\rightarrow (Ar)(Cl)C=C(H)(R) + (Cl)(Ar)C=C(H)(R) + (Ar)(CH_3C(=O)O)C=C(H)(R) + (CH_3C(=O)-O)(Ar)C=C(H)(R)$$

(над соответствующими структурами: HOAc)

Соотношение продуктов *цис-* и *транс*-присоединения[1] галогеноводорода и продуктов сопряженного присоединения в рамках Ad_E2-механизма зависит от целого ряда факторов, важнейшими из которых являются структура алкина и сольватирующая способность растворителя.

Согласованный Ad_E3-механизм характеризуется атакой электрофила и нуклеофила из различных молекул галогеноводорода по различным атомам углерода при тройной связи. В результате такого согласованного взаимодействия получается смесь продуктов *син-* и антиприсоединения галогеноводорода. Переходное состояние Ad_E3-механизма включает две молекулы галогеноводорода и одну молекулу алкина.

$$R^1C\equiv CR^2 + 2HX \rightarrow \left[\begin{matrix} H\text{—}X & & H\text{—}X \\ & C{=}C & \\ R^1 & & R^2 \end{matrix} \right]^{\neq} + \left[\begin{matrix} R^1 & & H\text{—}X \\ & C{=}C & \\ H\text{—}X & & R^2 \end{matrix} \right]^{\neq} \longrightarrow \begin{matrix} X & & H \\ & C{=}C & \\ R^1 & & R^2 \end{matrix} + \begin{matrix} R^1 & & H \\ & C{=}C & \\ X & & R^2 \end{matrix} + 2HX$$

Роль нуклеофильного агента при Ad_E3-механизме вместо HX может выполнять галогенид-ион добавленной соли лития или тетраалкиламмония. Синхронный Ad_E3-механизм не предполагает образование карбокатионного интермедиата. В этом заключается принципиальное отличие Ad_E3 и Ad_E2-механизмов. Бимолекулярный Ad_E2-механизм характерен для гидрогалогенирования арилацетиленов $ArC\equiv CH$ и арилалкилацетиленов $ArC\equiv C{-}Alk$. Присоединение HCl к фенилацетилену в уксусной кислоте при 25°С приводит к образованию α-хлорстирола (92%) и ацетофенона (8%) в соотношении 12 : 1. Добавки хлорида тетраметиламмонийхлорида практически не влияют на соотношение продуктов и не способствуют увеличению выхода продукта присоединения хлористого водорода:

$$C_6H_5C\equiv CH + DCl \xrightarrow[CH_3COOH]{} \begin{matrix} C_6H_5 & & H \\ & C{=}C & \\ Cl & & D \end{matrix}$$

[1] В современной химической литературе наряду с терминами *цис-* и *транс*-присоединения широко используются два других термина *син-* и антиприсоединения. Применение этих терминов позволяет избежать путаницы, если понятия *син-* и анти- относить только к стереохимии присоединения, а *цис-* и *транс-* — к строению продуктов присоединения.

Наиболее наглядно стереохимию и региоселективность присоединения галогеноводорода к тройной связи по Ad_E2-механизму можно продемонстрировать на примере 1-фенилпропина. При присоединении HCl к 1-фенилпропину в уксусной кислоте образуется 70% продукта *цис*-присоединения и 19% продукта *транс*-присоединения:

$$C_6H_5-\overset{1}{C}\equiv\overset{2}{C}-\overset{3}{C}H_3 + HCl \xrightarrow{CH_3COOH} \underset{(70\%)}{(C_6H_5)(Cl)C=C(CH_3)(H)} + \underset{(19\%)}{(C_6H_5)(Cl)C=C(H)(CH_3)}$$

Характерной особенностью Ad_E2-механизма в этом случае является электрофильная атака протона исключительно по атому углерода С-2 алкина. Согласно экспериментальным данным, присоединение протона по С-2 происходит в 300 раз быстрее конкурирующего присоединения протона по С-1, что соответствует различию в стабильности двух карбокатионов. Это различие составляет существенно важную характеристику Ad_E2-механизма. Для конкурирующего присоединения HX к $Alk^1-C\equiv C-Alk^2$ по Ad_E3- механизму соотношение скоростей различается не более чем в 2–5 раз.

Для моноалкилацетиленов RC≡CH и особенно для диалкилацетиленов характерно присоединение галогеноводородов в средах умеренной полярности и сольватирующей способности по Ad_E3-механизму. Гидрохлорирование гексина-3 в уксусной кислоте приводит к преобладающему образованию *транс*-аддукта (40%) в смеси с незначительным количеством *цис*-аддукта (7%) и большим количеством гексанона-3 (53%):

$$CH_3CH_2C\equiv CCH_2CH_3 + HCl \xrightarrow{CH_3COOH} \underset{(40\%)}{(CH_3CH_2)(H)C=C(Cl)(CH_2CH_3)} +$$

$$+ \underset{(7\%)}{(CH_3CH_2)(Cl)C=C(CH_2CH_3)(H)} + \underset{(53\%)}{CH_3CH_2CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3}.$$

В присутствии $(CH_3)_4\overset{\oplus}{N}Cl^{\ominus}$ полностью подавляется образование продукта *цис*-присоединения, а доля кетона понижается до 3–4%

и *транс*-присоединение HX становится практически единственным направлением реакции:

$$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3 + HCl \xrightarrow[CH_3COOH]{\overset{\oplus}{N}(CH_3)_4Cl^{\ominus}}$$

$$\rightarrow \underset{(96-97\%)}{(CH_3CH_2)(H)C{=}C(Cl)(CH_2CH_3)} + \underset{(3\text{-}4\%)}{CH_3CH_2CH_2COCH_2CH_3}.$$

Подобный же эффект наблюдается и при присоединении галогеноводородов к терминальным алкинам $RC{\equiv}CH$. Таким образом, механизмы Ad_E2 и Ad_E3 сильно различаются как по своей стереоселективности, так и по региоселективности для нетерминальных алкинов. В практическом отношении это означает, что для подавления конкурирующих процессов с участием растворителя *транс*-присоединение галогеноводорода всегда следует проводить в присутствии солей — галогенидов тетраалкиламмония или лития.

6.3.4.6. ПРИСОЕДИНЕНИЕ КИСЛОТ

Присоединение к тройной связи очень сильных кислот (фторсульфоновой FSO_3H, трифторметансульфокислоты CF_3SO_3H) представляет интерес с чисто теоретической точки зрения как простейшая модельная реакция присоединения к алкинам. Анионы этих кислот относятся к числу чрезвычайно слабых нуклеофилов, для них был даже введен совершенно специальный термин нуклеофуга ($FSO_3^{\ominus}$, $CF_3SO_3^{\ominus}$, $ClO_4^{\ominus}$). Поэтому для этих кислот исключается Ad_E3-механизм присоединения и в качестве интермедиата должен получаться открытый винил-катион, связанный в ионную пару с нуклеофугом $FSO_3^{\ominus}$ или $CF_3SO_3^{\ominus}$, что характерно для классического Ad_E2-механизма. Действительно, присоединение фторсульфоновой кислоты или трифторметансульфокислоты к терминальным алкинам — бутану-1, гексину-1 и октину-1 — в инертном SO_2ClF при $-120°C$ приводит к образованию во всех случаях смеси *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 80 : 20:

$$RC{\equiv}CH + FSO_3D \xrightarrow[SO_2ClF,\ -120°C]{} \underset{Z\text{-}(80\%)}{(R)(FO_2SO)C{=}C(H)(D)} + \underset{E\text{-}(20\%)}{(R)(FO_2SO)C{=}C(D)(H)}$$

$$R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_4H_9,\ C_6H_{13}.$$

Это соотношение не изменяется во времени, что исключает кислотно-катализируемую изомеризацию продуктов присоединения. Преимущественное образование продуктов *цис*-присоединения находится в соответствии с механизмом захвата анионного нуклеофуга преимущественно из контактной ионной пары. Образование помимо *Z*-изомера также и *E*-изомера продукта присоединения, по-видимому, означает, что помимо контактной ионной пары в качестве интермедиата получается и сольватно-разделенная ионная пара винил-катиона и фтор-сульфонат-иона. Сольватно-разделенная ионная пара при коллапсе дает примерно равное количество *Z*- и *E*-изомеров продукта присоединения.

В отличие от этого нетерминальные алкины присоединяют фторсульфоновую и трифторметансульфокислоту с образованием примерно равных количеств обоих геометрических изомеров:

$$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3 + FSO_3H \xrightarrow[SO_2ClF,\ -120°C]{}$$

$$\longrightarrow \underset{(51\%)}{(CH_3CH_2)(FO_2SO)C{=}C(CH_2CH_3)(H)} + \underset{(49\%)}{(CH_3CH_2)(FO_2SO)C{=}C(H)(CH_2CH_3)}$$

Это проще всего можно объяснить нестереоселективной нуклеофильной атакой фторсульфонат-ионом открытого винил-катиона в сольватно-разделенной ионной паре. Аналогичным образом присоединение трифторуксусной кислоты к гексину-3 при −60°С в растворе трифторуксусной кислоты дает с 89%-ным выходом смесь равных количеств *E*- и *Z*-гексен-3-илтрифторацетатов.

Та же самая закономерность наблюдается и для других симметричных диалкилацетиленов RC≡CR.

Карбоновые кислоты также способны присоединяться к алкинам; эта реакция катализируется солями ртути и протекает в соответствии с правилом Марковникова:

$$RC{\equiv}CR + CH_3COOH \xrightarrow[CH_3COOH]{(CH_3COO)_2Hg} RCH{=}C(OCOCH_3)(R) \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[CH_3COOH]{CH_3COOH;\ (CH_3COO)_2Hg} RCH_2{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}({-}OCOCH_3)_2.$$

В зависимости от условий образуются либо енолацетаты, либо продукты присоединения двух молей уксусной кислоты — геминальные диэфиры.

6.3.4.в. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

Присоединение брома к различным алкинам в общем случае описывается кинетическим уравнением, аналогичным для присоединения брома к алкенам: $v = k_2[\text{алкин}][Br_2] + k_3[\text{алкин}][Br_2]^2 + k Br^{\ominus}[\text{алкин}][Br_2][Br^{\ominus}]$, т. е. бромид-ион катализирует присоединение молекулярного брома. При низкой концентрации брома это уравнение упрощается до обычного уравнения реакций второго порядка:

$$v = k_2[\text{алкин}][Br_2].$$

Диалкилзамещенные ацетилены образуют почти исключительно продукт антиприсоединения брома, продукты сопряженного присоединения ацетат-иона не были обнаружены. Эти данные хорошо согласуются с предположением об образовании циклического бромирениевого иона как интермедиата в реакции присоединения брома к нетерминальным алкинам:

$$RC{\equiv}CR + Br_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{} \underset{Br}{\overset{R}{>}}C{=}C\underset{R}{\overset{Br}{<}}$$

$$RC{\equiv}CR + Br_2 \xrightarrow[HCCl_2CHFCl;\ -78^{\circ}C]{} \underset{\underset{Br}{\oplus}}{\overset{R}{}C{=\!=}C\overset{R}{}} \xrightarrow[Br_3^{\ominus}]{Br^{\ominus}\ \text{или}}$$

$$\rightarrow \underset{Br}{\overset{R}{>}}C{=}C\underset{R}{\overset{Br}{<}}$$

Присоединение брома к фенилацетилену и замещенным фенилацетиленам $X{-}C_6H_4C{\equiv}CH$ в уксусной кислоте в отсутствие бромид-иона происходит нестереоселективно с образованием продуктов как *транс*-, так и *цис*-присоединения. Помимо *E*- и *Z*-дибромидов получается и некоторое количество продуктов сопряженного присоединения ацетат-иона — *E*- и *Z*-изомеров 1-ацетокси-2-бром-1-фенилпропена и продукта его дальнейшего превращения — дибромацетофенона. Добавки бромида лития или тетраалкиламмония полностью подавляют образование продуктов сопряженного присоединения и *цис*-присоединения брома к тройной связи.

Транс-присоединения галогена к тройной связи становится в этом случае единственным направлением реакции:

$$X-C_6H_4C{\equiv}CH + Br_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{LiBr} (X{-}C_6H_4)(Br)C{=}C(H)(Br)$$

(>99%)

Сходные закономерности наблюдаются и при присоединении хлора к тройной связи. Диалкилацетилены — гексин-3 и бутин-2 в присутствии хлорида тетраалкиламмония образуют *Е*-дихлориды в результате *транс*-присоединения хлора:

$$C_2H_5C{\equiv}CC_2H_5 + Cl_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{NR_4^+Cl^-} (C_2H_5)(Cl)C{=}C(Cl)(C_2H_5)$$

В отсутствие хлорид-иона преобладающим направлением является сопряженное присоединение растворителя с образованием *Е*-хлоренолацетата:

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + Cl_2 \xrightarrow{CH_3COOH} \underset{20\%}{(CH_3)(Cl)C{=}C(Cl)(CH_3)} +$$

$$+ \underset{(65\%)}{(CH_3)(Cl)C{=}C(OAc)(CH_3)} + \underset{(5\%)}{(CH_3)(Cl)C{=}C(CH_3)(OAc)} +$$

$$+ \underset{(3\%)}{(CH_3)(Cl)C{=}C(CH_3)(Cl)}$$

Добавки солей изменяют стереоселективность присоединения хлора и к фенилацетилену в уксусной кислоте. В отсутствие солей образуется сложная смесь *Е*- и *Z*-изомерных дихлоридов в соотношении 55 : 45, а также *Е*- и *Z*- изомеров продуктов сопряженного присоединения. Добавки хлорида лития резко увеличивают долю *Е*-дихлорида, в то время как введение ацетата лития способствует образованию *Е*-изомера хлоренол-ацетата. Все эти данные определенно указывают на образование катионоидного интермедиата в стадии, определяющей скорость присоединения галогена. Таким интермедиатом может быть либо открытый винил-катион, либо

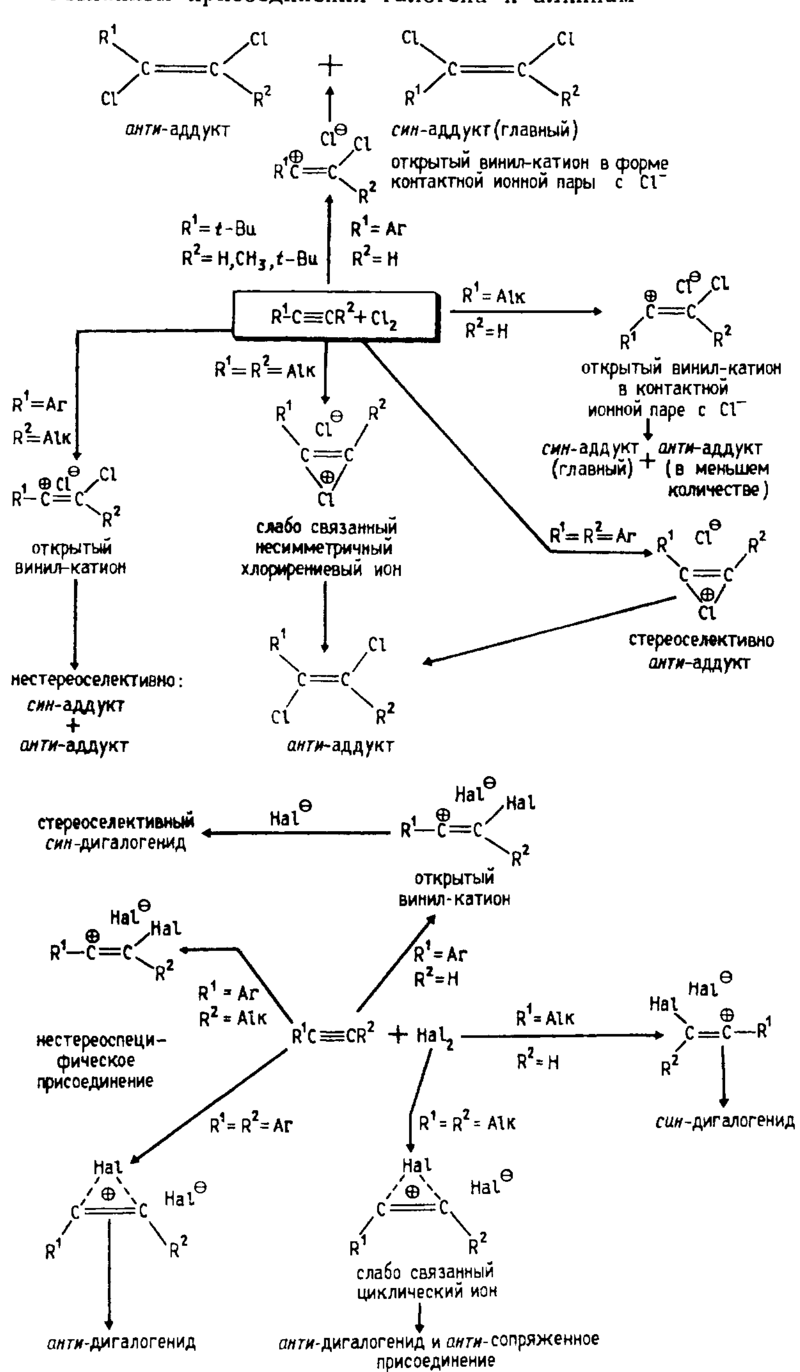
мостиковый галоирениевый ион. Для присоединения хлора, брома и смешанных галогенидов (BrCl, ICl) в уксусной кислоте был предложен достаточно сложный механизм, который в обобщенном виде представлен на нижеприведенной схеме. Согласно этой схеме, предполагается, что моноалкилацетилены AlkC≡CH и фенилацетилены $X-C_6H_4C{\equiv}CH$ присоединяют галоген по Ad_E2-механизму через открытый винил-катион, связанный с галогенид-ионом в форме контактной (тесной) ионной пары. Спаривание ионов в контактной ионной паре (коллапс ионной пары) происходит строго стереоселективно как *син*-присоединение, в результате чего получается *цис*-дихлорид. Атака контактной ионной пары внешним нуклеофилом или растворителем происходит с тыльной стороны, что соответствует антиприсоединению к тройной связи. Превращение контактной ионной пары в сольватно-разделенную, где катион и анион разделены молекулами растворителя, приводит к заметному изменению стереохимии присоединения. В сольватно-разделенной ионной паре открытый винил-катион атакуется галогенид-ионом как с фронта, так и с тыла примерно с равной вероятностью. Это приводит к потере стереоселективности при спаривании ионов в сольватно-разделенной ионной паре. Для сольватно-разделенной ионной пары возрастает вероятность фронтальной атаки со стороны молекулы растворителя, что соответствует *син*-сопряженному присоединению.

Введение галогенид-иона приводит к изменению механизма от Ad_E2 до Ad_E3 и стереоспецифическому антиприсоединению за счет атаки «внешнего» галогенид-иона с тыльной стороны контактной или сольватно-разделенной ионной пары.

Для диалкил- и диарилацетиленов предполагается образование в качестве интермедиата циклического слабо связанного галоирениевого катиона, который раскрывается строго стереоселективно при взаимодействии с галогенид-ионом или молекулой растворителя с образованием продукта *транс*-присоединения. Для хлорирениевого иона, по-видимому, реализуются оба направления *транс*-присоединения как хлорид-, так и ацетат-иона.

Для более сильно связанного бромирениевого и йодирениевого ионов их расщепление осуществляется в результате нуклеофильной атаки только галогенид-иона. Введение галогенида тетраалкиламмония изменяет механизм реакции с Ad_E2 на Ad_E3 со стереоспецифическим *транс*-присоединением хлора, брома и хлористого йода по тройной связи. Эта рекомендация должна использоваться в органическом синтезе для получения вицинальных *транс*-дигалогеналкенов.

Механизм присоединения галогена к алкинам



6.3.4.г. ГИДРАТАЦИЯ АЛКИНОВ

Эта реакция была открыта в 1881 г. М. Г. Кучеровым, который получил уксусный альдегид в результате кислотно-катализируемой гидратации ацетилена. Он обнаружил, что это превращение происходит в присутствии солей ртути и является общей реакцией алкинов. Вода присоединяется к алкинам с образованием в качестве промежуточного продукта енола – ненасыщенного спирта, содержащего гидроксильную группу при двойной связи. Енолы нестабильны и изомеризуются в карбонильные соединения (см. гл. 17). Эта изомеризация катализируется кислотой:

$$RC\equiv CH + HOH \xrightarrow[H_2O]{H^+;\,Hg^{2+}} \left[\underset{\text{енол}}{(R)(HO)C{=}CH_2} \right] \xrightarrow{H^+} R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3;$$

$$RC\equiv CR + H_2O \xrightarrow[H_2O]{H^+;\,Hg^{2+}} \left[\underset{\text{енол}}{(R)(HO)C{=}C(H)(R)} \right] \xrightarrow{H^+} R-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2R.$$

Катализируемое кислотой и ионами ртути(II) присоединение воды к тройной связи протекает по правилу Марковникова. Следовательно, гидратация как терминального, так и нетерминального алкина всегда должна приводить к кетону, например:

$$C_6H_{10}(OH)C\equiv CH \xrightarrow{H_2O;\,H^{\oplus};\,Hg^{2+}} C_6H_{10}(OH)-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$$

(65-67%)

$$CH_3CH_2CH_2C\equiv CCH_2CH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow[H_2O-CH_3COOH]{H^+;\,Hg^{2+}}$$

$$\rightarrow CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_2CH_3$$

(89%)

$$C_6H_5C\equiv CCOOH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+};\,H^+} C_6H_5-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2COOH$$

(75%)

Помимо солей ртути гидратацию алкинов катализируют соли золота(III), меди(I), серебра и рутения(III). Механизм реакции Кучерова достаточно сложен и содержит еще много неясных моментов. В частности, неясна роль ионов ртути и образования винил-катиона в качестве промежуточной частицы. Установлено, однако, что в этой реакции нет предравновесной стадии или образования π-комплекса протона и алкина. Меченный тритием фенилацетилен $C_6H_5C{\equiv}CT$ не подвергается обмену в процессе реакции. Обнаружен сильно выраженный кинетический изотопный эффект растворителя. Скорость гидратации фенилацетилена в D_2O в присутствии D_2SO_4 в 2,5 раза ниже по сравнению с гидратацией в $H_2O-H_2SO_4$. Это определенно указывает на то, что перенос протона к алкину является стадией, определяющей скорость. Последующие исследования, по-видимому, позволят составить более точные и полные представления о механизме этой своеобразной реакции.

6.3.4.д. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СУЛЬФЕНГАЛОГЕНИДОВ И СЕЛЕНГАЛОГЕНИДОВ

Наиболее интересные, полные и достоверные данные об особенностях механизма электрофильного присоединения к алкинам получены при исследовании присоединения по тройной связи сульфенгалогенидов. Присоединение сульфенхлоридов и сульфенбромидов к терминальным алкинам осуществляется исключительно как антиприсоединение и в общем случае приводит к образованию смеси двух продуктов: марковниковского и антимарковниковского типа:

$$R^1C{\equiv}CH + R^2SCl \rightarrow (R^1)(Cl)C{=}C(SR^2)(H) + (R^1)(R^2S)C{=}C(Cl)(H)$$

Их соотношение в первую очередь зависит от структуры алкина-1 и природы растворителя. Так, например, в реакции присоединения 2,4-динитробензолсульфенхлорида к фенилацетилену получается только продукт марковниковского присоединения:

$$C_6H_5C{\equiv}CH + ArSCl \xrightarrow[CH_2Cl_2;\,25^\circ C]{} (C_6H_5)(Cl)C{=}C(SAr)(H)$$

(100%)

При переходе к нетерминальному алкину, например при замене терминального атома водорода в фенилацетилене на метильную

группу, происходит увеличение скорости при полном сохранении антиприсоединения группы SAr и Cl:

$$C_6H_5C{\equiv}CCH_3 + ArSCl \xrightarrow[CH_2Cl_2;\,25^\circ C]{} \underset{(94\%)}{(C_6H_5)(Cl)C{=}C(SAr)(CH_3)} + \underset{(6\%)}{(C_6H_5)(ArS)C{=}C(Cl)(CH_3)}$$

Аналогичное ускорение наблюдается и для присоединения ArSCl к гексину-2 по сравнению с гексином-1. Такое различие полностью противоположно тому, которое наблюдается для кислотно-катализируемой гидратации алкинов, где в качестве интермедиата предполагается образование винил-катиона.

Три главные особенности присоединения сульфенгалогенидов: а) стереоспецифическое антиприсоединение, б) второй кинетический порядок реакции, в) резкое ускорение при переходе от терминальных к нетерминальным алкинам находится в соответствии с механизмом, включающим циклический катионный интермедиат (Модена, Шмид, 1968). В дальнейшем Модене удалось зафиксировать этот циклический катионный интермедиат, получивший название *тиирениевого иона*, сначала с помощью ЯМР- спектроскопии в жидкой двуокиси серы при $-80°C$, а затем выделить его индивидуально, с ненуклеофильным противоионом:

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + (CH_3S)_2\overset{\oplus}{S}CH_3\ SbCl_6^{\ominus} \xrightarrow[-80^\circ C]{\text{жидкий } SO_2} \text{(цикл. } CH_3C{=}CCH_3,\ \overset{\oplus}{S}{-}CH_3)\ SbCl_6^{\ominus} + CH_3{-}S{-}S{-}CH_3$$

стабилен в растворе SO_2 при $-80°C$

$$(CH_3)_3CC{\equiv}CC(CH_3)_3 + (CH_3S)_2\overset{\oplus}{S}CH_3\ SbCl_6^{\ominus} \xrightarrow[-80^\circ C]{\text{жидкий } SO_2} \text{(цикл. } (CH_3)_3CC{=}CC(CH_3)_3,\ \overset{\oplus}{S}{-}CH_3)\ SbCl_6^{\ominus}$$

стабилен при $+20°C$

$$(CH_3)_3CC{\equiv}CC(CH_3)_3 + CH_3SCl \xrightarrow[-80^\circ C]{\text{жидкий } SO_2} \text{(цикл. } (CH_3)_3CC{=}CC(CH_3)_3,\ \overset{\oplus}{S}{-}CH_3)\ Cl^{\ominus}$$

$$(CH_3)_3CC{\equiv}CC(CH_3)_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 0^\circ C]{CH_3SCl} (Cl)((CH_3)_3C)C{=}C(C(CH_3)_3)(SCH_3)$$

$$\text{(цикл. катион)}\ Cl^{\ominus} \xrightarrow[-10^\circ C;\ \text{жидкий } SO_2]{\overset{\oplus}{N}R_4Cl^{\ominus}} (Cl)((CH_3)_3C)C{=}C(C(CH_3)_3)(SCH_3)$$

$$\text{(цикл. катион)}\ Cl^{\ominus} \xrightarrow{AgBF_4} \text{(цикл. } (CH_3)_3CC{=}CC(CH_3)_3,\ \overset{\oplus}{S}{-}CH_3)\ BF_4^{\ominus}$$

стабилен при $+20°C$

Структура тиирениевого иона была доказана рентгеноструктурным анализом соли с анионом $BF_4^{\ominus}$. Тиирениевый ион легко раскрывается при атаке галогенид-ионом с образованием конечного продукта антиприсоединения.

Подробное изучение факторов, влияющих на стабильность катионоидного интермедиата, позволило установить, что основное влияние на его структуру оказывает строение исходного алкина. В реакции катиона $RS^{\oplus}$ с 1-фенилпропином $PhC{\equiv}CCH_3$ и 1-фенилбутином $PhC{\equiv}CCH_2CH_3$ образуется лишь открытый винил-катион, но *трет*-бутилфенилацетилен дает стабильный тиирениевый ион. Для аддукта изопропилфенилацетилена с катионом $CH_3S^{\oplus}$ при $-40°C$ удалось зафиксировать равновесие между циклической и открытой формами катиона:

$$(CH_3)_2CH{-}C{=}C(C_6H_5)\ [\text{цикл через } \overset{\oplus}{S}{-}CH_3] \underset{-70°\,C}{\overset{-40°\,C}{\rightleftarrows}} (CH_3)_2CH{-}C(SCH_3){=}\overset{\oplus}{C}{-}C_6H_5$$

Нуклеофильный агент ($Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$ и др.) присоединяется *транс*-стереоспецифично к тиирениевому иону в результате атаки в плоскости цикла со стороны, противоположной атому серы. Атака хлорид-иона на фенилзамещенный атом углерода при присоединении по Марковникову возможна только тогда, когда тиирениевый трехчленный цикл и бензольное кольцо расположены ортогонально:

CH₃—S⊕ (цикл) + Cl⊖ → CH₃S---C---Cl⁻ → CH₃S—C=C—Cl

$CH_3{-}\overset{\oplus}{S}$ (тиирениевый цикл, сопряжённый с бензольным кольцом) + $Cl^{\ominus}$ ⟶ $C_6H_5(Cl)C{=}C(SCH_3)H$

Когда эти циклы сопряжены, подход хлорид-иона стерически затруднен атомом водорода в *орто*-положении бензольного кольца. Это согласуется с более низкой стабильностью фенилзамещенных тиирениевых ионов по сравнению с алкилзамещенными.

Для моноалкилацетиленов $RC{\equiv}CH$ соотношение продуктов антиприсоединения по Марковникову и против правила Марковнико-

ва очень сильно зависит от стерических факторов заместителя при тройной связи:

$$RC{\equiv}CH + n\text{-}Cl{-}C_6H_4SCl \xrightarrow{CHCl_2CHCl_2} \left[\text{тииреневый ион: } \overset{S-C_6H_4-Cl\text{-}n}{R-C{=}C-H},\ Cl^{\ominus} \text{ или } Cl^{\ominus} \right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{присоединение по Марковникову}}{(R)(Cl)C{=}C(H)(SC_6H_4{-}Cl\text{-}n)} + \underset{\text{анти-марковниковское присоединение}}{(n\text{-}Cl{-}C_6H_4S)(R)C{=}C(H)(Cl)}$$

	присоединение по Марковникову	анти-марковниковское присоединение
$R = C_2H_5$	(27%)	(73%)
$R = (CH_3)_2CH$	(10%)	(90%)
$R = (CH_3)_3C$	(0%)	(100%)

Раскрытие тиирениевого иона в результате нуклеофильной атаки хлорид-иона должно определяться пространственными требованиями алкильного заместителя. Объем заместителя увеличивается в ряду: этил<изопропил<*трет*- бутил, в этом же ряду уменьшается количество продукта присоединения по Марковникову. Развивая представления об образовании тиирениевого иона в качестве интермедиата при присоединении сульфенгалогенидов к тройной связи, Модена высказал предположение о том, что в реакции диалкилацетиленов с RSCl тиирениевому иону предшествует другой интермедиат — ковалентный сульфуран. Тогда общая схема реакции присоединения RSCl к диалкилацетиленам может быть представлена следующим образом:

$$RC{\equiv}CR + ArSCl \rightleftharpoons \underset{\text{сульфуран: } S(Ar)(Cl)}{R{-}C{=}C{-}R} \rightleftharpoons \underset{\overset{\oplus}{S}{-}Ar}{R{-}C{=}C{-}R}\ Cl^{\ominus} \rightarrow (Cl)(R)C{=}C(R)(SAr)$$

Немногочисленные данные по присоединению селенгалогенидов к алкинам практически ничем не отличаются от данных по присоединению сульфенгалогенидов. Присоединение бензолселенхлорида к алкинам описывается кинетическим уравнением второго порядка, первому по каждому реагенту, и приводит к смеси двух продуктов присоединения — как по правилу Марковникова, так и против него. Присоединение бензолселенхлорида к тройной связи происходит строго стереоспецифично как *транс*-присоединение.

Все это находится в соответствии с двухстадийным механизмом с участием мостикового селенирениевого иона:

$$RC{\equiv}CH + C_6H_5SeCl \rightarrow \underset{R\quad\quad H}{C{\overset{\oplus}{=\!=}}C}\text{ (мостик }Se\text{–}C_6H_5\text{)} \xrightarrow{Cl^{\ominus}}$$

$$\rightarrow \overset{Cl\quad\quad H}{\underset{R\quad\quad SeC_6H_5}{C{=}C}} + \overset{C_6H_5Se\quad\quad H}{\underset{R\quad\quad Cl}{C{=}C}}$$

6.3.4.е. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СОЛЕЙ АЦИЛИЯ

Алкины ацилируются комплексом ацилгалогенидов с $AlCl_3$ в хлористом метилене с образованием β- хлорвинилкетонов, находящих применение в органическом синтезе. Присоединение протекает нестереоспецифично с образованием *цис*- и *транс*-аддуктов:

$$R^1C{\equiv}CR^2 + RC\overset{O}{\underset{X}{\lessgtr}} \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ -40°C]{AlCl_3} \overset{R^1\quad\quad R^2}{\underset{RC(=O)\quad\quad X}{C{=}C}} + \overset{R^1\quad\quad X}{\underset{RC(=O)\quad\quad R^2}{C{=}C}}$$

Электронодонорные заместители в радикале ацилгалогенида способствуют *транс*-присоединению, электроноакцепторные — *цис*-присоединению:

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + n\text{-}CH_3O{-}C_6H_4COCl \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ -40°]{AlCl_3}$$

$$\rightarrow \overset{CH_3\quad\quad C(=O)C_6H_4OCH_3\text{-}n}{\underset{Cl\quad\quad CH_3}{C{=}C}}$$

(100%)

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + n\text{-}O_2N{-}C_6H_4COCl \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ -40°]{AlCl_3}$$

$$\rightarrow \overset{CH_3\quad\quad COC_4H_4{-}NO_2\text{-}n}{\underset{Cl\quad\quad CH_3}{C{=}C}} + \overset{CH_3\quad\quad CH_3}{\underset{Cl\quad\quad C(=O)C_6H_4{-}NO_2\text{-}n}{C{=}C}}$$

(37%) (63%)

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + Cl_2CHCOCl \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ -40°]{AlCl_3} \overset{CH_3\quad\quad CH_3}{\underset{Cl\quad\quad COCHCl_2}{C{=}C}}$$

(100%)

6.3.5. РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ТРОИНОЙ СВЯЗИ

Для алкинов характерны те же самые реакции радикального присоединения, что и для алкенов. Перекиси, азо-бис-изобутиронитрил $(CH_3)_2C(CN)-N=N-C(CN)(CH_3)_2$ или облучение ультрафиолетовым светом инициируют присоединение к тройной связи бромистого водорода, тиолов, трихлорбромметана, трифторйодметана, триалкилсиланов и ряда других реагентов с подходящей энергией связи X—Y по цепному радикальному механизму, аналогичному механизму радикального присоединения к двойной связи алкенов (гл. 5).

Инициирование $X{-}Y \xrightarrow[\text{перекись}]{h\nu \text{ или}} X\cdot + Y\cdot$.

Рост цепи а) $X\cdot + RC{\equiv}CH \rightarrow R\dot{C}{=}CHX$ (радикал $R\overset{\odot}{C}{=}C(H)X$)

б) $R\overset{\odot}{C}{=}C(H)X + X{-}Y \rightarrow RC(Y){=}C(H)X + X\cdot$.

Свободнорадикальное присоединение к тройной связи происходит стереоселективно как антиприсоединение, так как барьер *транс*—*цис*-инверсии для винильного радикала $R\overset{\odot}{C}{=}C(H)X$ соответствует 17–23 ккал/моль, что обычно превосходит энергию активации суммарного процесса присоединения реагента X—Y к тройной связи по радикальному механизму. Региоселективность радикального присоединения HBr и тиолов к тройной связи соответствует антимарковниковскому присоединению. Некоторые типичные примеры радикального присоединения к алкинам представлены следующими уравнениями реакции:

$$CH_3C{\equiv}CH + HBr \xrightarrow[-78^\circ C]{h\nu} (CH_3)(H)C{=}C(H)(Br) + CH_3CHBrCH_2Br$$

(70%) чистый *цис*-изомер; (30%)

$$CH_3C{\equiv}CBr + HBr \xrightarrow[-78^\circ C]{h\nu} (CH_3)(Br)C{=}C(H)(Br)$$

(75%)

$$HC{\equiv}C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH + C_6H_5CH_2SH \xrightarrow[-10^\circ C]{h\nu;\ \lambda=253\ нм.} \underset{C_6H_5CH_2S}{\overset{H}{}}\!\!>\!C{=}C\!<\!\underset{COOH}{\overset{H}{}}$$

(74%)

$$C_6H_5C{\equiv}CH + CH_3CH_2SH \xrightarrow{h\nu;\ \lambda=253\ нм.} \underset{H}{\overset{C_6H_5}{}}\!\!>\!C{=}C\!<\!\underset{H}{\overset{SCH_2CH_3}{}}$$

(68%)

$$CH_3(CH_2)_5C{\equiv}CH + BrCCl_3 \xrightarrow{(CH_3COO)_2} \underset{Cl_3C}{\overset{H}{}}\!\!>\!C{=}C\!<\!\underset{(CH_2)_5CH_3}{\overset{Br}{}}$$

(80%)

$$CH_3C{\equiv}CH + CF_3I \xrightarrow{(PhCOO)_2} \underset{CF_3}{\overset{H}{}}\!\!>\!C{=}C\!<\!\underset{CH_3}{\overset{I}{}}$$

(86%)

Поскольку моноаддукты присоединения тиолов к алкинам-1 легко могут быть превращены кислотным гидролизом в альдегиды, эта реакция, по существу, представляет собой изящный способ антимарковниковского присоединения воды к терминальным алкинам с образованием альдегидов в качестве конечных продуктов двухстадийного процесса:

$$R^1C{\equiv}CH + R^2SH \rightarrow \underset{R^1}{\overset{H}{}}\!\!>\!C{=}C\!<\!\underset{SR^2}{\overset{H}{}} \xrightarrow{H_2O,\ H^+,\ Hg^{2+}} R^1CH_2CHO.$$

ентиол

Аналогично продукт присоединения бромтрихлорметана к терминальным алкинам после гидролиза дает E-изомеры гомологов β-бромакриловых кислот:

$$CH_3(CH_2)_5C{\equiv}CH + BrCCl_3 \xrightarrow{(CH_3COO)_2}$$

$$\rightarrow \underset{Cl_3C}{\overset{H}{}}\!\!>\!C{=}C\!<\!\underset{(CH_2)_5CH_3}{\overset{Br}{}} \xrightarrow[H_2O]{NaOH} \underset{CH_3(CH_2)_5}{\overset{Br}{}}\!\!>\!C{=}C\!<\!\underset{COOH}{\overset{H}{}}$$

В зависимости от экспериментальных условий, т. е. соотношения реагентов, температуры и способа инициирования реакции, могут получаться аддукты присоединения бромистого водорода и тиолов

к алкинам состава 1 : 1 и 2 : 1. Аддукты присоединения двух молей HBr и тиолов не представляют какого-либо интереса для органического синтеза в отличие от продуктов присоединения к алкинам одного моля этих реагентов как стереоселективного метода получения функциональных производных алкенов.

Интересно сопоставить реакционную способность атомов водорода при аллильном и пропаргильном атомах углерода по отношению к радикальному бромированию под действием N-бромсукцинимида. При бромировании гексен-1-ина-5 N-бромсукцинимидом образуется 95% пропаргильного и только 5% аллильного бромидов:

$$CH_2{=}CHCH_2CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow[CCl_4,\,80°C]{NBS}$$

$$\rightarrow \underset{(95\%)}{CH_2{=}CH{-}CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H{-}C{\equiv}CH} + \underset{(5\%)}{BrCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}CH}.$$

Это указывает на более высокую реакционную способность метиленовой группы при тройной связи в отношении радикального бромирования.

6.3.6. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

sp-Гибридизованный атом углерода в алкинах обладает более высокой электроотрицательностью по сравнению с sp^2-гибридным углеродом в алкенах. Поэтому для алкинов, в отличие от не содержащих функциональных групп алкенов, характерны и реакции присоединения некоторых нуклеофильных агентов. Ацетилен в жестких условиях реагирует с алкоголятами щелочных металлов в спиртовой среде. Эту реакцию, по-видимому, следует рассматривать как нуклеофильное присоединение к тройной связи алкоголят-иона с образованием очень реакционноспособного алкоксивинил-аниона, который мгновенно протонируется спиртом и дает виниловый эфир:

$$HC{\equiv}CH + RO^{\ominus} \xrightarrow[ROH]{200°C} [ROCH{=}\overset{\ominus}{C}H] \xrightarrow{ROH} ROCH{=}CH_2 + RO^{\ominus}.$$

Синильная кислота также присоединяется к ацетилену в присутствии солей одновалентной меди с образованием акрилонитрила. Ключевой стадией этой реакции является нуклеофильное присоединение цианид-иона к тройной связи; роль Cu_2Cl_2 или другой соли меди(I) не ясна. В недалеком прошлом таким способом

в промышленности получали акрилонитрил, один из важнейших полупродуктов органического синтеза:

$$HC\equiv CH + HCN \xrightarrow[HCl]{Cu_2Cl_2} CH_2{=}CHCN.$$

В настоящее время его полностью вытеснил более дешевый и безопасный способ окислительного аммонолиза пропилена (см. гл. 28). Из других нуклеофильных агентов отметим присоединение тиолят-ионов к тройной связи алкинов. Для терминальных и нетерминальных алкинов происходит *транс*-присоединение тиолов, катализируемое основаниями:

$$CH_3C\equiv CCH_3 + RSH \xrightarrow[CH_3CH_2OH,\, NaOH]{} \underset{CH_3}{\overset{H}{>}}C{=}C\underset{SR}{\overset{CH_3}{<}}$$

$$CH_3(CH_2)_5C\equiv CH + RSH \xrightarrow[C_2H_5OH,\, NaOH]{} \underset{CH_3(CH_2)_5}{\overset{H}{>}}C{=}C\underset{SR}{\overset{H}{<}}$$

6.3.7. АЦЕТИЛЕН-АЛЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА И МИГРАЦИЯ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

Катализируемая сильными основаниями перегруппировка алкинов в аллены и миграция тройной связи в углеродной цепи была открыта А. Е. Фаворским в 1888 г. Он получал бутин-1 дегидрогалогенированием 2,2-дихлорбутана под действием спиртового раствора KOH в ампуле при 170°C. Неожиданно вместо бутина-1 был получен бутин-2. Он не давал медных и серебряных солей при обработке аммиачным раствором гидроксида меди(I) или серебра — типичные качественные реакции для алкина-1. Полученный им углеводород при встряхивании с 85%-й серной кислотой превращался в гексаметилбензол. Это доказывало (см. разд. 3.9) строение бутина-2 (диметилацетилен). Однако при дегидрогалогенировании 2,2-дихлорбутана спиртовой щелочью при 120°C получается бутин-1, который при нагревании со спиртовой щелочью при 170–180°C в ампуле изомеризуется в бутин-2:

$$CH_3{-}CCl_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[\text{спирт, } 120^\circ C]{KOH} CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[\text{спирт, } 170^\circ C]{KOH} CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

Фаворский предположил, что перегруппировка бутина-1 в бутин-2 должна включать стадию образования аллена в качестве промежу-

точного соединения. Для доказательства этого предположения он изучил изомеризацию изопропилацетилена, для которого образование алкина-2 невозможно. Изо-пропилацетилен при нагревании со спиртовым раствором КОН при 170°С действительно изомеризуется в 3-метилбутадиен-1,2, однако *трет*-бутилацетилен не изменяется в этих условиях. Для арилзамещенных терминальных алкинов с pK_a ниже двадцати ацетилен-алленовая перегруппировка идет очень легко и иногда осуществляется уже при хроматографировании на основной окиси алюминия при комнатной температуре:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CH \xrightarrow[\text{спирт, } 170^\circ C]{KOH} CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=C=CH_2, \quad (98\%)$$

$$(C_6H_5)_2CH-C\equiv C-C_6H_5 \xrightarrow{Al_2O_3 \text{ основн.}} (C_6H_5)_2C=C=CHC_6H_5. \quad (83\%)$$

Изомеризация терминальных алкинов в аллены и далее в нетерминальные алкины относится к числу классических прототропных перегруппировок, включающих несколько последовательных стадий отщепления и переноса протона. Анионы, возникающие в результате депротонирования терминального алкина и аллена, представляют собой типичные мезомерные анионы, у которых заряд делокализован между С-1 и С-3 атомами углерода. Протонирование этих мезомерных анионов спиртом приводит к образованию алкинов или аллена:

$$R-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CH \underset{C_2H_5OH}{\overset{C_2H_5\overset{\ominus}{O},\ t^\circ}{\rightleftarrows}} R\overset{\ominus}{C}H-C\equiv CH \underset{C_2H_5\overset{\ominus}{O},\ t^\circ}{\overset{C_2H_5OH}{\rightleftarrows}} R\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=C=CH_2 \rightleftarrows$$

$$\underset{C_2H_5OH}{\overset{C_2H_5\overset{\ominus}{O},\ t^\circ}{\rightleftarrows}} R\overset{\ominus}{C}=C=CH_2 \underset{C_2H_5\overset{\ominus}{O},\ t^\circ}{\overset{C_2H_5OH}{\rightleftarrows}} RC\equiv CCH_3 \quad .$$

Все стадии прототропной перегруппировки обратимы, и положение равновесия при данной температуре определяется термодинамической стабильностью участвующих в нем изомеров. Алкины с неконцевой тройной связью стабильнее терминальных алкинов (гл. 5) и алленов. Поэтому в равновесных условиях в смеси преобладает нетерминальный алкин, например:

$$\underset{(1,5\%)}{CH_3CH_2CH_2C\equiv CH} \underset{\text{спирт, } 175^\circ C, 3 \text{ ч}}{\overset{KOH}{\rightleftarrows}}$$

$$\rightleftarrows \underset{(3,5\%)}{CH_3CH_2-CH=C=CH_2} \underset{\text{спирт, } 175^\circ C, 3 \text{ ч}}{\overset{KOH}{\rightleftarrows}} \underset{(95\%)}{CH_3CH_2C\equiv C-CH_3}.$$

Обратная изомеризация нетерминального в термодинамически менее стабильный терминальный алкин очень легко осуществляется под действием монокалиевой соли 1,3-диаминопропана (КАРА) в растворе 1,3-диаминопропана или литиевой соли 1,2-диаминоэтана в растворе 1,2-диаминоэтана при 20°С в течение 2–30 минут:

$$CH_3(CH_2)_5C{\equiv}C(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow[NH_2(CH_2)_3NH_2;\,20^\circ C,\,5\,мин]{K^{\oplus}\overset{\ominus}{N}H(CH_2)_3NH_2(KAPA)}$$

$$\rightarrow CH_3(CH_2)_{11}C{\equiv}\overset{\ominus}{C}K^{\oplus} \xrightarrow{H_2O} \underset{(89\%)}{CH_3(CH_2)_{11}C{\equiv}CH};$$

$$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}C(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow[NH_2CH_2CH_2NH_2;\,20^\circ C,\,30\,мин]{Li^{\oplus}\overset{\ominus}{N}HCH_2CH_2NH_2}$$

$$\rightarrow CH_3(CH_2)_9C{\equiv}CLi \xrightarrow{H_2O} \underset{(85\%)}{CH_3(CH_2)_9C{\equiv}CH};$$

$$HOCH_2{-}C{\equiv}C(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow[NH_2CH_2CH_2NH_2]{Li^{\oplus}\overset{\ominus}{N}HCH_2CH_2NH_2}$$

$$\rightarrow LiOCH_2(CH_2)_6C{\equiv}CLi \xrightarrow{H_2O} \underset{(87\%)}{HOCH_2(CH_2)_6C{\equiv}CH}.$$

Соли диаминов получаются при обработке их гидридом калия или *н*-бутиллитием. Движущей силой изомеризации является образование калиевой или литиевой соли терминального алкина, нерастворимой в 1,3-диаминопропане или 1,2-диаминоэтане. Важной в препаративном отношении особенностью изомеризации под действием соли амина является полное отсутствие алленов в продуктах реакции.

6.3.8. ЭТИНИЛИРОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В 1900 г. А. Е. Фаворский установил, что моноанион ацетилена присоединяется к карбонильной группе кетонов с образованием ацетиленовых спиртов. В оригинальном методе Фаворского ацетилен присоединяется к карбонильной группе в присутствии твердого порошкообразного гидроксида калия, суспендированного в эфире:

$$R^1R^2\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{O} + HC{\equiv}CH \xrightarrow[абс.\,эфир]{KOH} R^1R^2C(C{\equiv}CH){-}OK \xrightarrow{HOH} R^1R^2C(C{\equiv}CH)OH$$

В настоящее время получение натриевой соли ацетилена и ее присоединение к карбонильной группе альдегидов и кетонов проводится

в растворе в жидком аммиаке или в ДМСО. Ниже приведены некоторые типичные примеры использования реакции Фаворского для синтеза вторичных и третичных спиртов ацетиленового ряда:

$$HC{\equiv}CH + NaNH_3 \xrightarrow[-38°C]{\text{жидкий } NH_3} HC{\equiv}CNa \xrightarrow[\text{жидкий } NH_3\text{—эфир; } -33°C]{\text{циклогексанон}}$$

$$\rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{O—Na})(\text{C}{\equiv}\text{CH}) \xrightarrow[H_2O,\ 0°C]{NH_4Cl} \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})(\text{C}{\equiv}\text{CH})$$

(85%)

$$CH_3\overset{\oplus}{S}(\rightarrow O^{\ominus})CH_3 \xrightarrow[\text{ДМСО; } 70°C]{NaH} CH_3{-}\overset{\oplus}{S}(\rightarrow O^{\ominus})CH_2Na \xrightarrow[\text{ДМСО—ТГФ}]{HC{\equiv}CH}$$

димсилнатрий

$$\rightarrow HC{\equiv}CNa \xrightarrow[\text{ДМСО—ТГФ}]{CH_3CHO} CH_3CH(OH){-}C{\equiv}CH$$

(78%)

Этинилирование широко применяется в синтезе биологически активных соединений, например 17-α-этинилэстрадиола — стероидного перорального эстрогена, широко используемого в медицине для предупреждения беременности:

$$\text{эстрон} \xrightarrow[\text{жидкий } NH_3\text{-эфир}]{HC{\equiv}CH;\ KNH_2} \text{17-}\alpha\text{-этинилэстрадиол}$$

эстрон

(90%)

17-α-этинилэстрадиол–фолликулярный гормон

В 1925 г. В. Реппе разработал промышленный способ присоединения ацетилена к формальдегиду на основе реакции Фаворского. При высоком давлении, порядка 100 атм, в присутствии ацетиленида меди происходит присоединение ацетилена к формальдегиду с образованием двух важных продуктов — пропаргилового спирта и бутин-2-диола-1,4:

$$HCHO + HC{\equiv}CH + HCHO \xrightarrow[100\ атм]{Cu{-}C{\equiv}C{-}Cu} HC{\equiv}CCH_2OH +$$

$$+ HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH.$$

Бутин-2-диол-1,4 ранее служил исходным веществом для промышленного получения бутадиена-1,3 с помощью следующей последовательности превращений:

$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow{H_2;\,NiI} HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[400-450^\circ C]{H_3PO_4/SiO_2}$$

$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O.$$

В настоящее время бутадиен-1,3 получают в промышленности исключительно дегидрированием бутана (гл. 28).

6.3.9. ЦИКЛООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АЛКИНОВ

Одним из характерных свойств алкинов является циклоолигомеризация с образованием ароматических соединений и производных циклооктатетраена в присутствии гомогенных комплексных металлорганических катализаторов. Циклоолигомеризация алкинов в шестичленные ароматические соединения — процесс экзотермический, но в отсутствие катализаторов эта реакция, как это ни удивительно, идет только при температуре выше 700°C. Ацетилен в этих условиях с небольшим выходом образует смолообразную смесь углеводородов, содержащую бензол, нафталин, толуол и высшие конденсированные ароматические углеводороды (М. Бертло, 1860). Однако в присутствии комплексов переходных металлов циклоолигомеризация алкинов осуществляется в мягких условиях, при 20-100°C.

В зависимости от природы катализатора главными продуктами оказываются либо тримеры — производные бензола, либо тетрамеры — производные циклооктатетраена-1,3,5,7. Комплексы нульвалентного никеля $Ni[(C_6H_5)_3P]_2(CO)_2$, а также кобальта, родия и палладия: $CpCo(CO)_2$; $CpRh(CO)_2$; $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$, где $Cp{=}C_5H_5$ — циклопентадиенил, катализируют тримеризацию алкинов в ароматические производные бензола (В. Реппе, 1948):

$$3HC{\equiv}CH \xrightarrow[60-70^\circ C;\ 15\,атм.]{(CO)_2Ni[P(C_6H_5)_3]_2} C_6H_6 \quad (80\%)$$

Дизамещенные ацетилены в этих же условиях дают симметричные гексазамещенные производные бензола, в то время как монозамещенные алкины образуют смесь 1,2,4- и 1,3,5-тризамещенных

производных бензола:

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow[70°C;\ бензол]{(CO)_2Ni[P(C_6H_5)_3]_2} \text{1,2,4-}R_3C_6H_3 + \text{1,3,5-}R_3C_6H_3$$

$$HC{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow[70-80°C;\ бензол]{(CO)_2Ni[P(C_6H_5)_3]_2} \text{1,2,4-}(CH_2OH)_3C_6H_3 + \text{1,3,5-}(HOCH_2)_3C_6H_3$$

1 : 1 (95%)

Симметричные 1,3,5-тризамещенные производные бензола наряду с 1,2,4-изомерами образуются и при циклотримеризации алкинов-1 на катализаторах Циглера–Натта (*изо*-$C_4H_9)_3Al-TiCl_4$. Таким способом удалось из *трет*-бутилацетилена получить 1,3,5-три-*трет*-бутилбензол, а из винилацетилена 1,3,5- и 1,2,4-тривинилбензол:

$$3(CH_3)_3CC{\equiv}CH \xrightarrow[20°C]{(изо\text{-}C_4H_9)_3Al\,TiCl_4} \text{1,3,5-}[(CH_3)_3C]_3C_6H_3$$

$$3CH_2CH-C{\equiv}CH \xrightarrow[-10°C]{(изо\text{-}C_4H_9)_3Al\,TiCl_4} \text{1,3,5-}(CH_2{=}CH)_3C_6H_3 + \text{1,2,4-}(CH{=}CH_2)_3C_6H_3$$

Циклотримеризация алкинов протекает с образованием металлациклопентадиена в качестве промежуточного соединения. Действительно, при взаимодействии бис-(дибензилиден)палладия с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты был выделен палладийциклопентадиен:

$$L_nPd^0 + 2CH_3OOCC{\equiv}CCOOCH_3 \rightarrow$$

$$\text{Pd}[C(COOCH_3){=}C(COOCH_3)]_2 \xrightarrow{CH_3OOCC{\equiv}CCOOCH_3} C_6(COOCH_3)_6$$

эфир меллитовой кислоты

При взаимодействии с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты этот комплекс превращается в гексаметиловый эфир

меллитовой кислоты. На этом основании для циклотримеризации алкинов была предложена следующая общая схема превращений:

Первоначально из двух молей алкина и комплекса переходного металла получается металлоциклопентадиен. Внедрение третьего моля алкина приводит к образованию металлоциклогептатриена, который далее подвергается восстановительному элиминированию, в результате чего получаются ароматическое соединение и исходный комплекс переходного металла. Другой механизм реализуется в том случае, когда алкин $R^1C{\equiv}CR^1$ проявляет свойства хорошего диенофила. Взаимодействие металлоциклопентадиена, как 1,3-диена, и алкина, как диенофила, по реакции Дильса—Альдера (гл. 7) с последующим отщеплением также приводит к шестичленному ароматическому соединению.

Важным в синтетическом отношении расширением тримеризации алкинов стала соолигомеризация α,ω-диинов с алкинами:

Эта циклизация катализируется коммерчески доступным циклопентадиенкобальтдикарбонилом $(CO)_2Co(C_5H_5)$. Чтобы полностью подавить конкурирующие тримеризацию алкина и олигомеризацию α,ω-диина, в качестве алкина $RC{\equiv}CR$ используют *бис*-(триметилсилил)ацетилен $(CH_3)_3SiC{\equiv}CSi(CH_3)_3$. После соолигомеризации триметилсилильная группа легко удаляется кислотным гидролизом.

Циклотетрамеризация ацетилена в циклооктатетраен-1,3,5,7 осуществляется в присутствии комплексов двухвалентного никеля. Впервые это превращение удалось осуществить В. Реппе в 1943 г., используя в качестве катализатора цианид никеля. Более удобными катализаторами циклотетрамеризации алкинов оказались октаэдрические комплексы двухвалентного никеля $Ni(AcAc)_2$ и никелиевая

соль салицилового альдегида. Типичными условиями получения циклооктатетраена-1,3,5,7 из ацетилена является нагревание в растворе ТГФ или диоксана при 80–120°C и давлении 10–25 атм.

$$4CH{\equiv}CH \xrightarrow[\text{ТГФ; 80–120°C; 10–25 атм}]{Ni(AcAc)_2} \text{циклооктатетраен} \ (70\%)$$

Выходы производных циклооктатетраена снижаются до 20–40% для монозамещенных ацетиленов, а дизамещенные не подвергаются циклизации в этих условиях.

В заключении этого раздела упомянем о тримеризации моно- и диалкилацетиленов в присутствии 80–90% серной кислоты. Метилацетилен в этих условиях дает мезитилен, а диметилацетилен — гексаметилбензол с незначительным выходом. В настоящее время обе эти реакции представляют только исторический интерес.

6.3.10. ПРИСОЕДИНЕНИЕ КАРБЕНОВ

Подобно олефинам, алкины также присоединяют карбены с образованием производных циклопропена. Дихлоркарбен присоединяется к диалкилацетиленам RC≡CR, диарилацетиленам ArC≡CAr и арилалкилацетиленам ArC≡CR. Однако фенилацетилен и терминальные алкины не реагируют с дигалокарбеном. В тех случаях, когда дихлоркарбен генерируется в водной среде в присутствии сильного основания, образующиеся дихлорциклопропены нацело гидролизуются до соответствующих циклопропенонов. Суммарный выход продуктов присоединения дихлоркарбена к тройной связи невысок и изменяется в диапазоне от 5 до 15%:

$$(CH_3)_3C{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3)_3 + CHCl_3 \xrightarrow[CHCl_3]{(C_2H_5)_3\overset{\oplus}{N}CH_2C_6H_5Cl^{\ominus};\ 50\%\text{-й } NaOH;\ H_2O} (CH_3)_3C{-}\underset{\underset{Cl\ \ Cl}{C}}{C{=}C}{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow{H_2O;\ OH^{\ominus}}$$

$$\xrightarrow{H_2O;\ OH^{\ominus}} (CH_3)_3C{-}\underset{\underset{O}{\overset{\|}{C}}}{C{=}C}{-}C(CH_3)_3 \ (6{,}5\%)$$

$$C_3H_7C{\equiv}CC_3H_7 + CCl_3COONa \xrightarrow[80°C]{ДМЭ,} C_3H_7{-}\underset{\underset{Cl\ \ Cl}{C}}{C{=}C}{-}C_3H_7 + CO + NaCl \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H_2O;} C_3H_7{-}\underset{\underset{O}{\overset{\|}{C}}}{C{=}C}{-}C_3H_7 \ (5\%)$$

$$\triangleright\!-C\equiv C-\!\triangleleft + CHCl_3 \xrightarrow[CHCl_3]{50\%\text{-я}(NaOH-H_2O);\ (C_8H_{17})_3\overset{\oplus}{N}CH_3Cl^{\ominus};} \text{(c-}C_3H_5)C{=}C(\text{c-}C_3H_5)\text{ (циклопропенон, }C{=}O) \quad (15\%)$$

Генерация дихлоркарбена в нейтральных условиях при термическом разложении $C_6H_5HgCCl_3$ позволяет избежать образования циклопропенонов и других побочных продуктов, но выходы дихлорциклопропенов и в этом случае невысоки:

$$(CH_3)_3C-C\equiv C-C(CH_3)_3 + C_6H_5HgCCl_3 \xrightarrow[\text{толуол}]{t^\circ} (CH_3)_3C-C{=}C-C(CH_3)_3 \text{ (цикл, }CCl_2) \quad (14\%)$$

Циклопропенон при протонировании дает катион циклопропенилия, обладающий ароматическими свойствами и принадлежащий к классу ароматических соединений (гл. 12):

$$C_6H_5C\equiv CC_6H_5 + CHBr_3 + (CH_3)_3CO^{\ominus}K^{\oplus} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5-C{=}C-C_6H_5 \text{ (цикл, }CBr_2) \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-C{=}C-C_6H_5 \text{ (цикл, }C{=}O) \xrightarrow[\text{эфир}]{HBr} C_6H_5-C{=}C-C_6H_5 \text{ (цикл, }\overset{\oplus}{C}-OH)\ Br^{\ominus}$$

Алкины значительно менее реакционноспособны по отношению к дигалокарбенам по сравнению с олефинами. Если в субстрате имеется и двойная и тройная связи, то с высоким выходом получается продукт присоединения дигалокарбена к двойной связи, а тройная связь при этом не затрагивается:

$$CH_3-C\equiv C(CH_3){=}CH_2 + :CCl_2 \rightarrow CH_3C\equiv C-C(CH_3)\text{—}CH_2 \text{ (цикл, }CCl_2) \quad (60\%)$$

$$CH_2{=}C(CH_3)-C\equiv C-C(CH_3){=}CH_2 + :CCl_2 \longrightarrow \text{(1-метил-2,2-дихлорциклопропил)}-C\equiv C-\text{(1-метил-2,2-дихлорциклопропил)} \quad (62\%)$$

Дизамещенные ацетилены взаимодействуют с карбеноидами, образующимися при разложении диазоуксусного эфира в присутствии солей меди(II) с образованием производных эфира циклопропенкарбоновой кислоты:

$$C_3H_7C\equiv CC_3H_7 + N_2CHCOOC_2H_5 \xrightarrow[70^\circ C]{CuSO_4} \text{цикло-}(C_3H_7)C{=}C(C_3H_7)\text{-}CH(COOC_2H_5)\ (90\%)$$

Наиболее эффективными катализаторами присоединения карбенов к тройной связи являются карбоксилаты родия. С их помощью в реакцию удается ввести не только диалкилацетилены, но также и терминальные алкины:

$$RC\equiv CH + N_2CHCOOC_2H_5 \xrightarrow[25^\circ C]{Rh_2(OAc)_4} \text{цикло-}RC{=}CH\text{-}CH(COOC_2H_5)\ (68\text{–}84\%)$$

Таким образом, присоединение карбоэтоксикарбена к тройной связи можно рассматривать как общий метод получения производных циклопропена.

Глава 7

СОПРЯЖЕННЫЕ И КУМУЛИРОВАННЫЕ ДИЕНЫ

Углеводороды, содержащие две двойные связи, называются алкадиенами, содержащие три двойные связи, — алкатриенами и т. д. Эти соединения часто упрощенно называют *диенами, триенами.* Углеводороды, содержащие большое число двойных связей, соответственно называют *полиенами.* Соединения, содержащие двойную и тройную связи, упрощенно называют *енинами* и т. д.

Среди диенов следует различать три различных класса: *кумулированные, сопряженные и изолированные* диены. Кумулированные диены, или 1,2-диены, содержат две двойные связи у одного атома углерода. Простейший из 1,2-диенов, пропадиен-1,2, носит тривиальное название *аллен*, поэтому кумулированные диены часто называют алленами:

$$\underset{\text{аллен}}{CH_2{=}C{=}CH_2}.$$

К сопряженным диенам относят 1,3-диены, например бутадиен-1,3, гексадиен-1,3 и т. д. 1,3,5-Триены представляют собой группу сопряженных триенов, 1,3,5,7-тетраены — сопряженные тетраены, а сопряженные полиены — это 1,3,5,7,9...-полиены. Если две двойные связи разделены одной или большим числом метиленовых групп, такие диены относятся к классу изолированных диенов.

Так, например, 1,4-диены, 1,5-диены и др. представляют собой изолированные диены. Две двойные связи в изолированных диенах не влияют друг на друга, и их реакционная способность идентична реакционной способности изолированной двойной связи алкенов. Кумулированные диены составляют особый класс диенов со своими специфическими свойствами, описанию которых будет посвящен заключительный раздел этой главы. Наиболее важный и интересный класс диенов составляют сопряженные 1,3-диены, которые рассмотрены ниже.

7.1. СТРОЕНИЕ 1,3-БУТАДИЕНА

На схеме приведены длины углерод-углеродных связей в бутадиене-1,3:

Легко заметить, что длина связей C_1-C_2 и C_3-C_4 близка к длине углерод-углеродной связи в этилене (1,33 Å), а длина связи C_2-C_3 в бутадиене значительно короче длины обычной одинарной углерод-углеродной связи в этане (1,54 Å). Длительное время укорочение C_2-C_3 связи в бутадиене-1,3 по сравнению с C–C-связью в этане рассматривалось как однозначное и решающее доказательство сопряжения двух двойных связей бутадиена. На самом деле этот аргумент несостоятелен. Все атомы углерода в бутадиене находятся в sp^2-гибридном состоянии и центральная σ-связь C_2-C_3 в бутадиене образована перекрыванием двух sp^2-гибридных орбиталей. Углерод-углеродная σ-связь в этане образована перекрыванием двух sp^3-гибридных орбиталей, и она должна быть длиннее, чем σ-связь $C_{sp^2}-C_{sp^2}$. В табл. 7.1 приведены длины углерод-углеродных σ-связей для атомов углерода различного типа гибридизации. Из данных, представленных в табл. 7.1, следует, что длина σ-связи закономерно уменьшается при переходе от sp^3 к sp-гибридизованному атому углерода и эти данные сами по себе не могут рассматриваться как серьезный аргумент в пользу концепции сопряжения двух двойных, двух тройных или двойной и тройной связей. Нередко в качестве довода в пользу сопряжения двух двойных связей в бутадиене выдвигают данные по теплоте гидрирования бутадиена-1,3 до бутана. Теплота гидрирования бутадиена составляет 57 ккал/моль.

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2 \rightarrow н\text{-}C_4H_{10} + \Delta H \text{ ккал/моль},$$
$$\Delta H = 57,1 \text{ ккал/моль}.$$

Таблица 7.1

Длины углерод-углеродных σ-связей в зависимости от типа гибридизации

σ-Связь в соединении	Тип гибридизации	Длина связи, Å
H_3C-CH_3	sp^3-sp^3	1,54
$CH_2=CH-CH_3$	sp^2-sp^3	1,50
$CH_2=CH-CH=CH_2$	sp^2-sp^2	1,47
$HC\equiv C-CH_3$	$sp-sp^3$	1,46
$HC\equiv C-CH=CH_2$	$sp-sp^2$	1,43
$HC\equiv C-C\equiv CH$	$sp-sp$	1,37

Теплота гидрирования монозамещенных алкенов с одной алкильной группой при двойной связи составляет 30,3 ккал/моль (см. гл. 5). Тогда для бутадиена-1,3 теплота гидрирования должна была быть 60,6 ккал/моль в предположении о наличии двух независимых двойных связей. Разницу в 3,5 ккал/моль часто называют энергией сопряжения или энергией делокализации в бутадиене-1,3. М. Дьюар показал несостоятельность и этого довода. σ-Связь $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ в бутадиене короче, чем σ-связь $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ в пропилене или другом алкене. С уменьшением длины связи прочность ее возрастает, что должно непосредственно отражаться на понижении теплоты гидрирования бутадиена. Таким образом, монозамещенный при двойной связи алкен является некорректной моделью для сравнения стабильности реального бутадиена-1,3 и двух изолированных двойных связей. Реальным доказательством сопряжения двух двойных связей в бутадиене-1,3 служит рассмотрение π-молекулярных орбиталей (см. гл. 2) и данных ультрафиолетовых спектров 1,3-диенов и полиенов.

7.2. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Самым веским аргументом в пользу сопряжения в 1,3-диенах и сопряженных полиенах являются данные УФ-спектров для этих соединений. Когда молекула поглощает энергию фотона света, один электрон переходит с ВЗМО на НСМО. Для этилена и других алкенов это означает переход электрона со связывающей π-орбитали на разрыхляющую π^*-орбиталь, что соответствует поглощению в области 171 нм при $\pi-\pi^*$-переходе электрона. Длинноволновая полоса поглощения при 217 нм 1,3-бутадиена или других 1,3-диенов соответствует переходу электрона со связывающей π_2 на разрыхляющую π_3^*-орбиталь (см. гл. 2 и рис. 7.1). Смещение максимума

поглощения в длинноволновую область указывает на сближение энергетических уровней орбиталей ВЗМО π_2 и НСМО π_3^* 1,3-бутадиена по сравнению с ВЗМО и НСМО орбиталями этилена (рис. 7.1).

Это отражает «*сопряжение*» двух двойных связей в 1,3-диенах. Для сопряженных триенов, тетраенов и других полиенов по мере роста цепи сопряжения происходит закономерное и последовательное снижение энергии, необходимой для возбуждения электрона с ВЗМО на НСМО π-электронной системы (табл. 7.2). Максимум поглощения в электронном спектре сопряженных полиенов смещается в длинноволновую область с 268 нм для *транс*-1,3,5-гексатриена до 310 нм для *транс*-2,4,6,8-декатетраена и 447 нм для β-каротина, имеющего 11 сопряженных двойных связей. Отсюда следует, что для полиенов, содержащих более семи сопряженных двойных связей, разность энергий между ВЗМО и НСМО достаточно мала и они поглощают уже в видимой области спектра, т. е. эти соединения окрашены (гл. 2). Таким образом, данные УФ-спектроскопии убедительно свидетельствуют о том, что 1,3-диены, как и сопряженные полиены, нельзя рассматривать просто как совокупность двух или большего числа двойных связей. Сопряженный диен или полиен представляет собой особый хромофор с собственными переходами. В отличие от них диены с изолированными двойными связями поглощают при длинах волн ниже 180 нм. Так, максимум поглощения 1,4-пентадиена находится при 178 нм, т. е. в той же области, что и для простых алкенов.

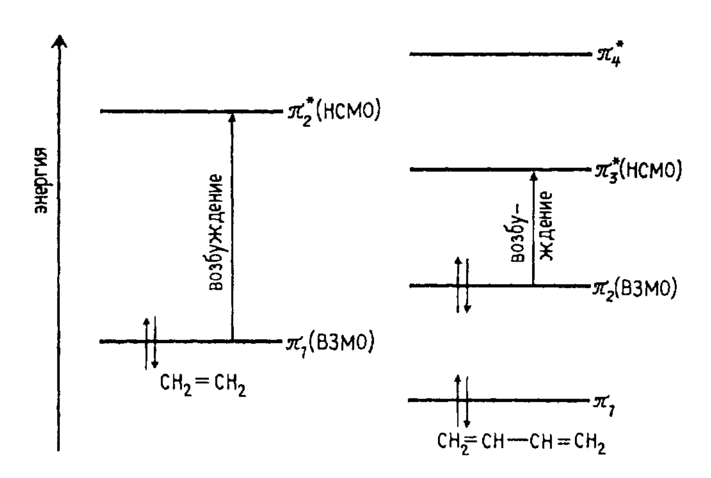


Рис. 7.1. Относительные энергии π-молекулярных орбиталей для этилена и 1,3-бутадиена

Таблица 7.2

Положение максимумов поглощения (λ_{max}) и молярная экстинкция (ε) в УФ-спектрах ненасыщенных углеводородов

Соединение	Строение	λ_{max}, нм	ε_{max}
Этилен	$CH_2{=}CH_2$	171	15 350
транс-2-Гексен	$CH_3CH_2(H)C{=}C(H)CH_2CH_3$	184	10 000
Циклогексен		182	7 600
1-Октин	$CH_3(CH_2)_5C{\equiv}CH$	185	2 000
1,3-Бутадиен	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	217	21 000
транс-1,3-Пентадиен	$CH_3(H)C{=}C(H)CH{=}CH_2$	223	23 000
1-Бутен-3-ин	$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$	228	7 800
1,4-Пентадиен	$CH_2{=}CHCH_2CH{=}CH_2$	178	—
1,3-Циклопентадиен		239	3 400
транс-Гексатриен-1,3,5		268	36 000
транс-Октатетраен-1,3,5,7		310	42 700

1,3-Бутадиен может находиться в форме двух планарных конформаций, обозначаемых *S*-*цис* и *S*-*транс*.

E_a = 3,9 ккал/моль

s-цис ⇄ s-транс

$\Delta H°$ = −2,8 ккал/моль

Эти конформации легко переходят друг в друга, и при комнатной температуре в равновесии находится примерно 1% *S*-*цис* и 99% *S*-*транс*-формы. Эти конформации, образующиеся в результате вращения вокруг формально простой связи C(2)−C(3) (*S* означает *single*), не следует путать с *цис*- и *транс*-формами геометрических изомеров при двойной связи. Из двух конформаций *S*-*транс*-форма более стабильна, поскольку в ней нет отталкивания атомов водорода при C(1) и C(4).

7.3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

Простейшие диены широко используются в качестве мономеров в производстве синтетического каучука. Бутадиен-1,3, изопрен и хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3) полимеризуются и сополимеризуются со многими другими мономерами (стирол, акрилонитрил и др.), образуя ряд важных эластомеров. Бутадиен-1,3 в настоящее

время получается в промышленности исключительно каталитическим дегидрированием бутан-бутеновой фракции, полученной при крекинге нефти. Катализатором дегидрирования служит оксид хрома(III), нанесенный на Al_2O_3. Изопрен получают аналогично бутадиену из пентан-пентеновой фракции нефтяного крекинга. Хлоропрен ранее получали присоединением хлороводорода к винилацетилену, который в свою очередь получали димеризацией ацетилена в присутствии хлорида меди(I) в растворе хлорида аммония.

$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \xrightarrow[H_2O;\,5^\circ C]{Cu_2Cl_2;\,NH_4Cl} \underset{\text{винилацетилен}}{CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH},$$

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \xrightarrow[H_2O;\,50^\circ C]{Cu_2Cl_2} \underset{\text{хлоропрен}}{CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2}.$$

В настоящее время этот способ вытеснен более дешевым методом, сырьем для которого служит бутадиен. Получение хлоропрена из бутадиена описывается следующей последовательностью превращений:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{300^\circ C} CH_2ClCH{=}CH{-}CH_2Cl + \\ + CH_2ClCHClCH{=}CH_2,$$

$$CH_2ClCH{=}CHCH_2Cl \xrightarrow{Cu_2Cl_2;\,100^\circ C} CH_2{=}CH{-}CHCl{-}CH_2Cl,$$

$$CH_2{=}CH{-}CHCl{-}CH_2Cl + NaOH \xrightarrow[H_2O;\,100^\circ C]{} \\ \to CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 + NaCl + H_2O.$$

Бутадиен расходуется на производство синтетического бутадиенового каучука и бутадиен-акрилонитрильного каучука. Хлоропрен является мономером для производства хлоропренового (неопренового) каучука. Из изопрена получают каучук, близкий по строению к природному каучуку. Другой старый способ получения сопряженных диенов заключается в конденсации двух молей кетона или альдегида с дикалиевой или динатриевой солью ацетилена по Фаворскому—Реппе с последующим гидрированием ацетиленового спирта до 1,4-алкандиола и дегидратацией с помощью фосфорной кислоты (см. гл. 6):

Современные методы получения 1,3-диенов основаны на совершенно иных принципах и наглядно отражают те перемены, которые произошли в органическом синтезе за последние 15–20 лет.

Один из общих методов синтеза 1,3-диенов основан на стереоселективном восстановлении 1,3-диинов, которые стали вполне доступным классом соединений после разработки метода окислительной конденсации алкинов-1 по Глазеру—Эглинтону (см. гл. 6). Восстановление 1,3-диинов на катализаторе Линдлара $Pd/CaCO_3$ приводит к неудовлетворительным результатам, поскольку при этом получается смесь 40-50% *Z*,*Z*-1,3-диена, 20% исходного диина и 30-40% моноена. Более надежные результаты дает восстановление 1,3-диинов над катализатором P—2—Ni до *Z*,*Z*-1,3-диенов высокой степени стереохимической чистоты:

$$R^1C{\equiv}C{-}C{\equiv}CR^1 + 2H_2 \xrightarrow[C_2H_5OH;\ 20^\circ C]{P-2-Ni}$$ (R¹)HC=CH–CH=CH(R¹)

Z,*Z*-*1*,*3*-диен

Z,*Z*-1,3-Диены образуются также при гидроборировании сопряженных диинов дициклогексилбораном или дисиамилбораном с последующим протолизом уксусной кислотой в ТГФ. Этот метод был использован, например, при синтезе полового феромона шелкопряда.

$$C_4H_9C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_3{-}CH_2OH \xrightarrow[2.\ CH_3COOH]{1.\ (C_6H_{11})_2BH;\ ТГФ} н\text{-}C_4H_9CH{=}CH{-}CH{=}CH(CH_2)_3CH_2OH$$

E,*E*-1,3-Диены получают двухстадийным синтезом из алкинов. Алкины легко присоединяют в очень мягких условиях диизобутилалюминийгидрид (ДИБАЛ-Н) с образованием винилалана. Присоединение ДИБАЛ-Н к тройной связи происходит строго стереоспецифически как *син*-присоединение аналогично присоединению гидридов бора (см. разд. 6.3.1). Димеризация винилаланов с помощью хлорида меди(I) приводит к *E*,*E*-1,3-диену.

$$R^1C{\equiv}CR^2 + [(CH_3)_2CH{-}CH_2]_2{-}AlH \xrightarrow[\text{толуол } (0^\circ-(-20^\circ C))]{}$$

$$\rightarrow (R^1)(H)C{=}C(R^2){-}Al{-}[CH_2{-}CH(CH_3)_2]_2 \xrightarrow[ТГФ;\ -20^\circ C]{Cu_2Cl_2} R^1CH{=}C(R^2){-}C(R^2){=}CHR^1$$

E,*E*-1,3-диен

Этот метод, естественно, позволяет получать только симметричные диены. Сходный общий метод синтеза *E*,*E*-1,3-диенов основан

на сдваивании (димеризации) винилборанов с помощью бромида меди(I):

$$\underset{H}{\overset{(CH_3)_3C}{}}\!\!>C=C<\!\!\underset{BSia_2}{\overset{H}{}} \xrightarrow[2)\,Cu_2Br_2\cdot S(CH_3)_2;\,0^\circ C]{1)\,Cu_2ONa;\,0^\circ C} \underset{H}{\overset{(CH_3)_3C}{}}\!\!>C=C<\!\!\underset{\underset{H}{}\!\!>C=C<\!\!\underset{C(CH_3)_3}{\overset{H}{}}}{\overset{H}{}}$$

$$Sia = (CH_3)_2CH{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}$$

Эта реакция идет с полным сохранением конфигурации при двойной связи. Винилбораны являются близкими структурными аналогами винилаланов и легко заменяют их в реализации требуемого превращения.

Методы синтеза сопряженных диенов, разработанные в последние годы, основаны на процессах так называемого *кросс-сочетания* винилгалогенидов с винильными металлорганическими соединениями в присутствии комплексов переходных металлов палладия или никеля (гл. 27). Лучшие результаты дает использование комплексов палладия и никеля. Кросс-сочетание объединяет группу разнообразных реакций, в которых создается новая углерод-углеродная связь в несимметричной или симметричной молекуле. Винилбромиды или винилйодиды реагируют с винильными литий- или магнийорганическими соединениями при 0–20°С с образованием 1,3-диенов (выход порядка 70–90%). Сочетание происходит стерео- и региоселективно, и конфигурация конечного диена задается конфигурацией исходного винилгалогенида и металлорганического соединения:

$$\underset{R^2}{\overset{R^1}{}}\!\!>C=C<\!\!\underset{Br}{\overset{H}{}} + \underset{R^3}{\overset{Li}{}}\!\!>C=C<\!\!\underset{H}{\overset{R^4}{}} \xrightarrow[\text{ТГФ}]{Pd[P(C_6H_5)_3]_4} \underset{R^2}{\overset{R^1}{}}\!\!>C=\underset{}{\overset{H}{C}}-\underset{R^3}{C}=\overset{R^4}{C}-H$$

Наилучшие результаты достигаются при использовании в качестве металлорганических соединений винильных алюминийорганических соединений. *Транс*-алкенильные производные алюминия получаются при присоединении ДИБАЛ-Н к тройной связи алкина. Кросс-сочетание винилалана с винилгалогенидом в присутствии $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$ или какого-либо другого фосфинового комплекса палладия или никеля (гл. 27) протекает строго стереоспецифично с образованием *E*,*E*- или *E*,*Z*-1,3-диена, в зависимости от конфигурации исходного галогенида:

$$R^1C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{толуол, }0^\circ]{\text{ДИБАЛ–Н}} \underset{H}{\overset{R^1}{}}\!\!>C=C<\!\!\underset{Al(C_4H_9\text{-}изо)_2}{\overset{H}{}}$$

$$R^1(H)C{=}CH{-}Al(C_4H_9\text{-}\textit{изо})_2 + R^2(H)C{=}C(H)Br \xrightarrow{Pd[P(C_6H_5)_3]_4}$$

Z-винилбромид

$$\rightarrow R^1(H)C{=}CH{-}CH{=}CH(R^2)$$

E,Z-1,3-диен

$$R^1(H)C{=}CH{-}Al(C_4H_9\text{-}\textit{изо})_2 + Br(H)C{=}C(H)R^2 \xrightarrow{Pd[P(C_6H_5)_3]_4}$$

$$\rightarrow R^1(H)C{=}CH{-}CH{=}CH(R^2)$$

E,E-1,3-диен

Таким образом можно получать как симметричные, так и несимметричные *E,E*- и *E,Z*-1,3-диены со строго определенной конфигурацией при двойных связях.

Еще один современный метод стереоселективного синтеза 1,3-диенов основан на окислении винилкупратов (о купратах см. в гл. 19). Винилкупраты получаются из винильных литийорганических соединений и Cu_2Br_2 или Cu_2I_2:

$$R(H)C{=}C(H)Br \xrightarrow[\text{эфир; } -78^\circ C]{C_4H_9Li} R(H)C{=}C(H)Li \xrightarrow[\text{ТГФ; } -20^\circ C]{Cu_2Br_2;\ O_2} H(R)C{=}CH{-}CH{=}C(R)H$$

Удобным в препаративном отношении способом синтеза симметричных диенов является сдваивание винильных производных ртути с помощью тетрахлорпалладата лития в сильно основном и полярном растворителе — ГМФТА при 0°С. *E,E*-Изомеры 1,3-диенов этим методом получают с выходом, близким к количественному. Исходные винильные соединения ртути легкодоступны:

$$R(H)C{=}CH{-}HgBr \xrightarrow[\text{ГМФТА; } 0-10^\circ C]{Li_2PdCl_4(LiCl+PdCl_2)} R(H)C{=}CH{-}CH{=}CH(R)$$

E,E-1,3-диен

7.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

7.4.1. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Галогены, галогеноводороды и некоторые другие электрофильные реагенты в реакции с сопряженными диенами образуют, как правило, смесь двух продуктов 1,2- и 1,4-присоединения, т. е. присоединения к одной двойной связи и по концевым углеродным атомам сопряженной системы:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow \underset{\substack{\text{3-бром-1-бутен} \\ \text{(продукт 1,2-присоединения)}}}{CH_3\underset{\underset{Br}{|}}{C}H{-}CH{=}CH_2} + \underset{\substack{\text{1-бром-2-бутен} \\ \text{(продукт 1,4-присоединения)}}}{CH_2BrCH{=}CH{-}CH_3}$$

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{3,4-дибром-1-бутен} \\ \text{(продукт 1,2-присоединения)}}}{\overset{\overset{Br}{|}}{C}H_2{-}\overset{\overset{Br}{|}}{C}H{-}CH{=}CH_2} + \underset{\substack{\text{1,4-дибром-1-бутен} \\ \text{(продукт 1,4-присоединения)}}}{CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH_2Br}.$$

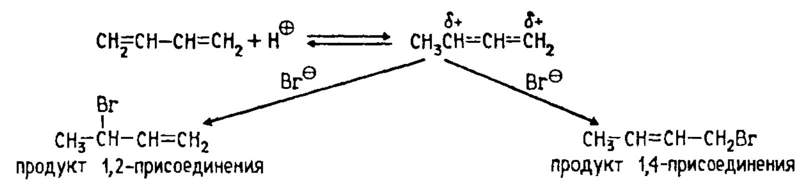
Образование продуктов 1,2-присоединения, по существу, аналогично реакциям электрофильного присоединения по двойной связи обычных алкенов. Образование продуктов 1,4-присоединения с перемещением двойной связи требует специального объяснения. При присоединении H^+ или какой-либо другой электрофильной частицы к сопряженному диену образуется аллильный карбокатион, в котором положительный заряд делокализован между атомами углерода C(1) и C(3), что приводит к стабилизации аллил-катиона по сравнению с алкильными карбокатионами:

$$\rangle C{=}\underset{|}{C}{-}\underset{|}{C}{=}C\langle + H^+ \rightleftharpoons \rangle\underset{\underset{H}{|}}{C}{-}\overset{+}{\overbrace{\underset{|}{C}{\cdots}\underset{|}{C}{\cdots}C}}\langle$$

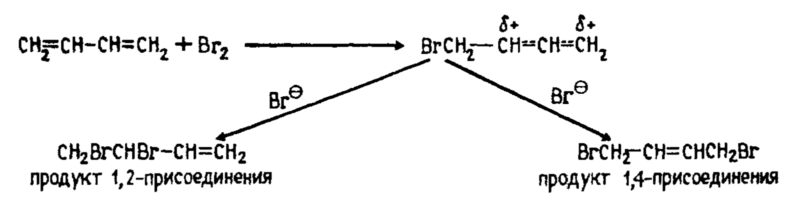
H, H, C(1), C(2), H, C(3), H, H

Аллильный карбокатион, образующийся в результате присоединения протона к 1,3-бутадиену, далее присоединяет бромид-ион

к C(1) и C(3) атому углерода с образованием соответственно продуктов 1,4- и 1,2-присоединения:



Аналогичным образом можно объяснить и присоединение брома или хлора к сопряженным диенам:



Соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения галогеноводородов и галогенов к сопряженным диенам очень сильно зависит от температуры. Так, например, соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения HBr к 1,3-бутадиену полностью изменяется при изменении температуры от −80° до +40°C:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\displaystyle Br}{CH_3{-}\underset{|}{C}H}{-}CH{=}CH_2 + CH_3CH{=}CH{-}CH_2Br$$

При −80°:	80%	20%
При 0°:	70%	30%
При +40°:	20%	80%

Доля продукта 1,4-присоединения возрастает при увеличении температуры. Аналогичная закономерность наблюдается и при присоединении брома к 1,3-бутадиену:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow[\text{или } CCl_4]{\text{гексан}}$$

$$\rightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH{=}CH_2 + CH_2BrCH{=}CHCH_2Br$$

При −80°:	80%	20%
При −15°:	54%	46%
При +40°:	20%	80%
При +60°:	10%	90%

Изменение соотношения продуктов 1,2- и 1,4-присоединения к сопряженным диенам в зависимости от температуры само по себе не служит доказательством обратимости реакции присоединения. Аллильный карбокатион, образующийся при присоединении H^+ или Br^+ к 1,3-диену, присоединяет далее анион Br^- по атому C(1) или C(3) аллильной системы с различной скоростью. При более низких температурах продукт 1,2-присоединения образуется быстрее, поскольку в этом случае бромид-ион присоединяется ко вторичному атому углерода аллил-катиона.

Однако если смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения бромистого водорода к 1,3-бутадиену при −80°C нагреть до +40°C, соотношение изомерных аллильных бромидов изменяется и соответствует соотношению продуктов 1,2- и 1,4-присоединения HBr к бутадиену при +40°C:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 HBr \rightarrow$$

$$\xrightarrow{-80^\circ C} \underset{(80\%)}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle Br}{|}}{C}H{-}CH{=}CH_2} + \underset{(20\%)}{CH_3CH{=}CH{-}CH_2Br}$$

$$\xrightarrow{+40^\circ C} \underset{(20\%)}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle Br}{|}}{C}H{-}CH{=}CH_2} + \underset{(80\%)}{CH_3CH{=}CH{-}CH_2Br}$$

Аналогичным образом смесь изомерных дибромидов состава $\sim 1:1$, полученная при присоединении брома к 1,3-бутадиену в гексане при −15°C, при нагревании до +60°C изменяет состав и содержит 90% *E*-изомера — продукта 1,4-присоединения:

$$\underset{(46\%)}{BrCH_2CH{=}CH{-}CH_2Br} + \underset{(54\%)}{BrCH_2{-}\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{C}H{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{60^\circ C} \underset{(90\%)}{BrCH_2CH{=}CH{-}CH_2Br} + \underset{(10\%)}{BrCH_2{-}\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{C}H{-}CH{=}CH_2}$$

Такой характер изменения изомерного состава продуктов 1,2- и 1,4-присоединения, несомненно, свидетельствует об обратимости реакции электрофильного присоединения к сопряженным диенам. Распределение продуктов в обратимом, равновесном процессе зависит от внешних условий (например, температуры) для каждого конкретного случая. Практически, однако, трудно, а иногда и

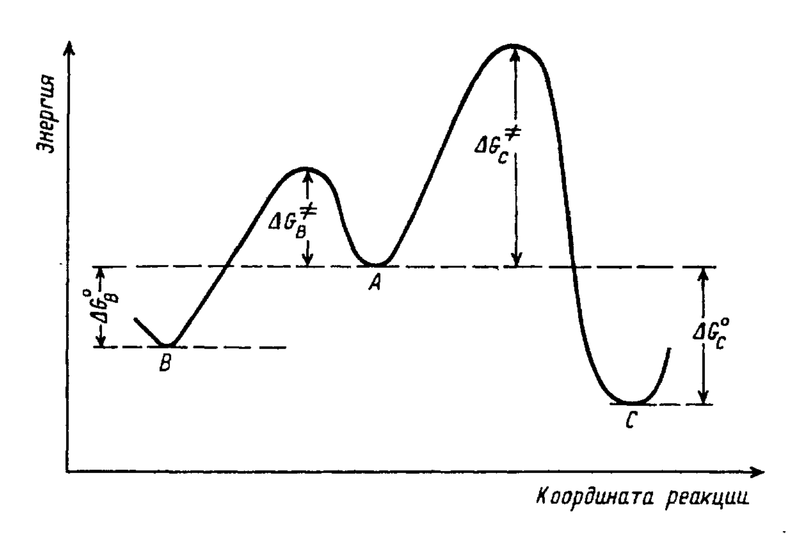


Рис. 7.2. Энергетическая диаграмма для термодинамически контролируемого процесса $B \leftrightarrows A \leftrightarrows C$

вообще невозможно достичь состояния равновесия и соотношение продуктов реакции часто отвечает неравновесным условиям. Рассмотрим в качестве примера ситуацию, когда из вещества *A* в результате двух параллельных, конкурирующих, но обратимых реакций образуются продукты *B* и *C*, причем вещество *B* образуется с большей скоростью, чем вещество *C*, поскольку $\Delta G_B^{\neq} < \Delta G_C^{\neq}$. Но в термодинамическом отношении *C* стабильнее *B*, так как $\Delta G_C^{\circ} > \Delta G_B^{\circ}$. Подобная ситуация встречается во многих реальных органических реакциях и, в частности, в реакции конкурирующего 1,2- и 1,4-присоединения электрофильных агентов к сопряженным диенам. Энергетическая диаграмма для такого процесса приведена на рис. 7.2.

Поскольку *C* стабильнее *B* и, следовательно, $\Delta G_C^{\circ} > \Delta G_B^{\circ}$, *C* будет преобладающим продуктом, когда равновесие достигнуто. При этом не имеет значения, что *C* образуется медленнее, чем B, так как весь процесс обратим. Поэтому в обратимых реакциях при достижении равновесия всегда преобладает термодинамически наиболее стабильный продукт. Эти реакции подчиняются так называемому термодинамическому контролю.

В том случае, когда образование *B* и *C* из *A* происходит в результате необратимых процессов при $\Delta G_C^{\neq} > \Delta G_B^{\neq}$, главным продуктом реакции будет вещество *B*. При этом не имеет никакого значения, что *C* стабильнее *B*, поскольку эти вещества не превращаются друг в друга в необратимом процессе. Соотношение

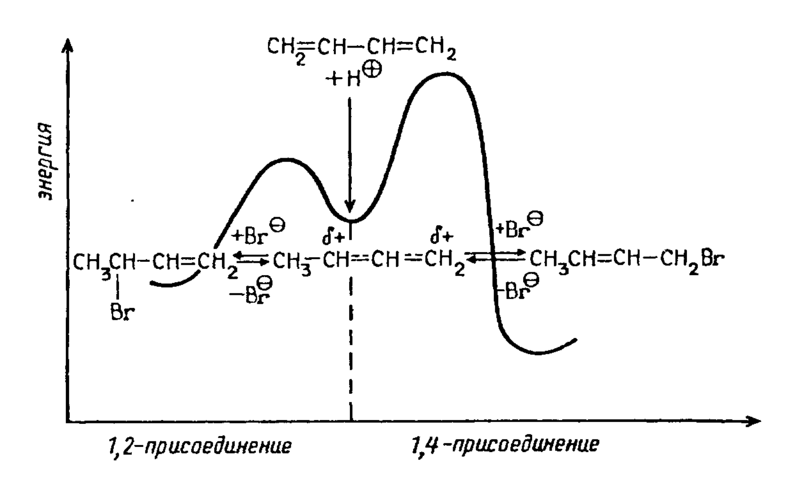


Рис. 7.3. Энергетическая диаграмма для присоединения бромистого водорода к 1,3-бутадиену

продуктов в двух параллельных, конкурирующих необратимых процессах целиком определяется соотношением констант скоростей K_B/K_C. Этот случай соответствует так называемому *кинетическому контролю.*

При низкой температуре ниже −80°С присоединение HBr и Br_2 к 1,3-бутадиену подчиняется кинетическому контролю с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения в соотношении 4 : 1. Однако при +40°С процесс обратим и реакция подчиняется *термодинамическому контролю.* В этих условиях происходит ионизация связи углерод–бром в обоих аллильных бромидах с образованием ионной пары общего для обоих аллильных бромидов аллильного катиона и бромид-аниона. Аллил-катион далее присоединяет бромид-ион либо в положение С(1), либо в положение С(3). Соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения 1 : 4 соответствует равновесному состоянию, где преобладает более стабильный продукт 1,4-присоединения (в основном *E*-изомер). Продукт 1,4-присоединения галогена или галогеноводорода к сопряженному диену стабильнее продукта 1,2-присоединения, поскольку в результате 1,4-присоединения получается симметричный дизамещенный при двойной связи алкен, а при 1,2-присоединении – монозамещенный алкен. Дизамещенные при двойной связи алкены стабильнее монозамещенных (гл. 5). Электрофильное присоединение галогенов и галогеноводородов к сопряженным диенам представляет собой превосходный классический пример общего явления противоположности кинетического и термодинамического контроля реакции.

На рис. 7.3 представлена энергетическая диаграмма для реакции присоединения бромистого водорода к 1,3-бутадиену.

В заключение следует сделать одно важное замечание. Приведенные здесь примеры ясно показывают, что предсказания относительно скорости реакции, сделанные только на основании стабильности продуктов, нередко приводят к ошибочным выводам, если реакция оказывается обратимой. Однако для ряда термодинамически контролируемых реакций наблюдаются иные закономерности, чем для присоединения к 1,3-диенам. Достаточно распространена другая ситуация, когда более стабильный продукт и образуется быстрее, чем термодинамически менее устойчивый продукт. Этот случай соответствует положению, когда кинетический и термодинамический контроль действуют согласованно.

Однако далеко не все электрофильные агенты присоединяются в 1,4-положение к сопряженным диенам. Для некоторых из них типичны реакции 1,2-присоединения. Сульфенилгалогениды и селенилгалогениды региоселективно образуют продукты 1,2-присоединения:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + C_6H_5SCl \xrightarrow[CHCl_3;\,20°C]{}$$

$$\rightarrow C_6H_5S{-}CH_2\underset{\substack{|\\Cl}}{CH}{-}CH{=}CH_2.\quad (98\%)$$

Аналогично эпоксидирование 1,3-диенов с помощью перкислот приводит к оксиранам, причем эпоксидированию в первую очередь подвергается наиболее замещенная двойная связь:

Присоединение дихлоркарбена к 1,3-диенам протекает исключительно как [2+1]-циклоприсоединение. При этом возможно образование продуктов присоединения дихлоркарбена как по одной, так и по обеим двойным связям диена. В избытке диена преобладает

моноаддукт; для получения диаддукта, напротив, требуется избыток реагента:

$$2CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + CHCl_3 + NaOH \xrightarrow[H_2O]{(C_2H_5)_3\overset{\oplus}{N}CH_2C_6H_5\overset{\ominus}{Cl}}$$ (42%) + (6%)

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2CHCl_3 \xrightarrow[H_2O-CHCl_3]{NaOH;(C_2H_5)_3\overset{\oplus}{N}CH_2C_6H_5Cl^{\ominus}}$$ (13%) + (38%)

Циклические диены легко образуют продукты присоединения карбена по обеим двойным связям:

$$+ 2CHCl_3 + NaOH \xrightarrow[H_2O-CHCl_3]{(C_2H_5)_3\overset{\oplus}{N}CH_2C_6H_5Cl^{\ominus}}$$ (97%) *транс*-изомер

Для гидридов бора также характерно 1,2-присоединение к сопряженным диенам. Бутадиен-1,3 последовательно присоединяет две молекулы BH_3 с образованием 1,2-тетраметилендиборана. При нагревании его с еще одним молем бутадиена получается 1,6-диборациклодекан:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[ТГФ]{BH_3-ТГФ} CH_2(BH_2){-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[ТГФ]{BH_3-ТГФ}$$

$$\longrightarrow CH_2(BH_2){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2(BH_2) \rightleftharpoons \xrightarrow[ТГФ]{CH_2=CH-CH=CH_2}$$

Пространственно затрудненный дисиамилборан региоселективно присоединяется к сопряженным диенам таким образом, что группа BR_2 присоединяется к концевому атому углерода. При использовании одного эквивалента дисиамилборана образуется моноаддукт, реакция с участием двух эквивалентов борана приводит к диаддукту. Окисление моноаддукта щелочным раствором перекиси

водорода дает ненасыщенный аллиловый спирт, диаддукт в тех же условиях окисляется до 1,4-диола:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + 2Sia_2BH \xrightarrow{\text{ТГФ}} \underset{BSia_2}{\underset{|}{C}H_2}-CH_2-CH_2-\underset{BSia_2}{\underset{|}{C}H_2} \rightarrow$$

$$\xrightarrow[H_2O]{H_2O_2;\,NaOH} \underset{(90\%)}{HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH}.$$

7.4.2. [4+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ (РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА)

В 1928 г. немецкие ученые О. Дильс и К. Альдер открыли наиболее важную в синтетическом отношении группу реакций циклоприсоединения к сопряженным диенам, которая впоследствии получила название реакции Дильса—Альдера. В простейшем виде эта реакция представляет собой 1,4-присоединение соединений с двойной связью к сопряженному диену с образованием производного циклогексена, например:

$$\text{бутадиен} + \text{малеиновый ангидрид} \xrightarrow{\text{толуол; 100°C; 5 ч}} \text{аддукт}$$

Пользуясь современной терминологией, реакцию Дильса—Альдера следует отнести к процессам [4 + 2]-циклоприсоединения, так как в ней принимают участие 4π-электронная система диена и 2π-электронная система второго реагента. Этот второй реагент обычно называют диенофилом. Продукт [4+2]-циклоприсоединения, следуя этой терминологии, называют аддуктом. В реакции Дильса—Альдера рвутся две π-связи в исходных реагентах и одновременно образуются две новые σ-связи и 1 π-связь в аддукте. Поскольку σ-связи более стабильны, чем π-связи, реакции [4+2]-циклоприсоединения, как правило, экзотермичны, хотя многие из них обратимы. Это означает, что при высокой температуре аддукт распадается на исходные реагенты. Этот процесс иногда называют «ретродиеновым распадом». Наиболее реакционноспособными диенофилами являются алкены $CH_2=CH-X$, у которых двойная связь сопряжена с электроноакцепторной группой X=COOH; COOR; CHO; $C(=O)R$; NO_2; CN и др. Помимо алкенов, к активным диенофилам следует отнести соединения с тройной углерод-углеродной связью, *п*-бензохинон, двойную связь двух атомов азота в азодикарбоновом

эфире ROOC−N=N−COOR, нитрозогруппу в нитрозосоединениях и др. В реакции Дильса—Альдера принимают участие как ациклические, так и циклические 1,3-диены, однако диен должен быть способен принять цисоидную *S-цис*-конформацию. Диены, у которых двойные связи закреплены в *S-транс*-конформации, как, например, приведенные ниже диены, не вступают в эту реакцию:

$(CH_3)_3C-CH=CH-CH=CH-C(CH_3)_3$

Наилучшие условия для реакции Дильса—Альдера создаются в том случае, когда электронная плотность в диене выше чем в диенофиле, но в ряде случаев легко реализуется и вариант «с обращенными электронными требованиями», где диен содержит электроноакцепторные заместители, а диенофил — электронодонорные. Рассмотрим теперь стереохимию реакции [4+2]-циклоприсоединения.

7.4.2.а. СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА—АЛЬДЕРА

Реакция Дильса—Альдера стереоспецифична. Все имеющиеся данные указывают на то, что она является синхронной и протекает полностью стереоспецифично как *цис*-присоединение к двойной связи. Другими словами, конфигурации диена и диенофила сохраняются при образовании аддукта. Это наглядно видно на двух примерах присоединения к 1,3-бутадиену диметиловых эфиров малеиновой и фумаровой кислот:

H, COOCH₃ / C=C / H, COOCH₃ —150°C→ (68%)

H, COOCH₃ / C=C / CH₃OOC, H —200°C→ (95%)

Если диенофилом был *транс*-замещенный алкен, *транс*-конфигурация заместителей сохраняется и в аддукте. Эти же рассуждения справедливы и для *цис*-конфигурации заместителей в диенофиле. Реакция Дильса—Альдера приводит к образованию бициклической системы, если используется циклический диен. В этом случае реакция идет особенно легко. Циклопентадиен реагирует с малеиновым ангидридом или с эфиром акриловой

кислоты уже при комнатной температуре, образуя аддукты с выходом, близким к количественному:

Циклопентадиен настолько реакционноспособен, что при стоянии димеризуется в дициклопентадиен:

Эта реакция обратима, и при нагревании дициклопентадиен разлагается с образованием мономера — циклопентадиена. Реакция Дильса—Альдера с участием циклопентадиена или другого циклического диена позволяет сформулировать еще одно важное эмпирическое стереохимическое правило, известное как правило Альдера. В кинетически контролируемых процессах преимущественно образуется изомер с эндо-положением заместителя X в диенофиле $CH_2{=}CHX$. Термин «эндо» подразумевает *транс*-расположение заместителя X и метиленового мостика в бициклической системе. Приставка «экзо» обозначает их *цис*-расположение:

Преимущество этого стерически более затрудненного способа присоединения диенофила к диену является результатом комбинации диполярного и ван-дер-ваальсового притяжения и, по-видимому, орбитальных взаимодействий заместителя X и диеновой системы.

7.4.2.6. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ

Реакция Дильса—Альдера является одной из наиболее общих и важных реакций современного органического синтеза. Ее ис-

ключительно высокая регио- и стереоселективность, большой ассортимент диенов и особенно диенофилов делает ее незаменимой в синтезе самых разнообразных карбоциклических, гетероциклических и природных соединений. В табл. 7.3 собраны некоторые важные и типичные примеры реакции Дильса—Альдера с участием различных диенов и диенофилов. Следует особо отметить, что многие полициклические ароматические соединения, такие как антрацен, нафтацен и другие, служат диеновой компонентой в реакции с различными диенофилами. Приведенные в табл. 7.3 примеры показывают поистине неисчерпаемые возможности реакции Дильса—Альдера в органическом синтезе. Если к этому добавить ее высокую регио- и стереоселективность, то неудивительно, что и в настоящее время эта реакция остается лучшим «конструктором» для построения моноциклических, бициклических и более сложных циклических систем. За открытие [4 + 2]-циклоприсоединения О. Дильсу и К. Альдеру в 1950 г. была присуждена Нобелевская премия. В этой главе намеренно не рассматривается механизм реакции Дильса—Альдера. Механизм этой реакции, как и других согласованных реакций циклоприсоединения, подробно обсуждается в гл. 25, целиком посвященной так называемым *перициклическим реакциям.*

7.4.3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

Полимеризация 1,3-диенов достаточно подробно рассматривается во всех учебниках по органической химии, предназначенных для первоначального изучения ее основных положений. Более подробные сведения о полимеризации диенов, ее механизме и структуре образующихся полимеров приведены в монографиях по высокомолекулярным соединениям. Поэтому в этом разделе мы ограничимся изложением основных сведений, касающихся этой специфической проблемы химии высокомолекулярных соединений.

Основное различие между полимеризацией диенов и полимеризацией алкенов (гл. 28) заключается в том, что в первом случае образуется полимер с большим числом изолированных двойных связей, а во втором полимер представляет собой, по существу, алкан. Полимеризация диенов осуществляется как по ионному, так и по радикальному механизму. Подобно реакциям присоединения, радикальная полимеризация диенов идет и в 1,2- и в 1,4-положениях, хотя 1,4-присоединение отдельных мономеров друг к другу всегда преобладает. Полимеризация замещенных диенов заключается в присоединении по типу «голова к хвосту». Радикальная полимеризация инициируется самым разнообразным образом: персульфа-

Таблица 7.3

Синтетические возможности реакции Дильса–Альдера

1. $CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$ + $CH_2{=}CH{-}C({=}O)H$ —(100 °C, 5 ч)→ CH_3, CH_3, $C({=}O)H$ (90%)

2. CH_3, H, H, CH_3 + C=O, O, C=O —(эфир; 25° C)→ CH_3, H, H, C–O, O, C=O, CH_3, H, H (100%)

3. $COOCH_3$, $COOCH_3$ + —→ $COOCH_3$, $COOCH_3$ (68%)

4. O + $CH_3OOC{-}C{\equiv}C{-}COOCH_3$ —(90°C, 8 ч)→ O, $COOCH_3$, $COOCH_3$ (77%)

5. + $(NC)_2C{=}C(CN)_2$ —→ NC, NC, CN, CN (79%)

6. + C=O, $O{-}CH_2CH_3$ —(160° C, 15 ч)→ C=O, OCH_2CH_3 (94%)

7. CH_3, H, H, CH_3 + $COOCH_3{-}C{\equiv}C{-}COOCH_3$ —(100°C, 3 ч)→ H, CH_3, $COOCH_3$, $COOCH_3$, H, CH_3 (100%)

8. + O, O —(бензол; 10° C; 48 ч)→ H, O, H, O (80–90%) —(бензол; 30° C; 3 нед)→ H, O, H, H, O, H (70%)

9. CH_3, CH_3 + $C_6H_5N{=}O$ —(0°C)→ CH_3, CH_3, O, $N{-}C_6H_5$ (66%)

10. CH_3, H, H, CH_3 + $H_5C_2OOC{-}N{=}N{-}COOC_2H_5$ —→ H, CH_3, $N{-}COOC_2H_5$, $N{-}COOC_2H_5$, H, CH_3 (94%)

11. Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl + —(100°C)→ Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl

альдрин (инсектицид)

том калия, перекисью бензоила, *трет*-бутилгидропероксидом или реактивом Фентона (Fe^{2+} и H_2O_2).

Зарождение цепи:

$$Fe^{2+} + ROOH \longrightarrow Fe^{3+} + HO^{\ominus} + RO^{\bullet}$$

$$RO^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow RO{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH{=}CH_2$$

Развитие цепи:

$$ROCH_2{-}\dot{C}H{-}CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow ROCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{CH_2=CH-CH=CH_2} ROCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{n\,CH_2=CH-CH=CH_2} RO{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH{=}CH_2){-}CH_2{-}$$

$$-CH(-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}\cdots){-}CH(-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}\cdots){-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}\cdots$$

При радикальной полимеризации бутадиена отдельные звенья хаотично соединяются и в 1,4- и в 1,2-положения, в результате чего получается не линейная, а разветвленная макромолекула с боковыми цепями. Это сильно ухудшает механические свойства и прочность такого синтетического каучука. В промышленности радикальной полимеризации подвергают сам бутадиен, а также хлоропрен. Полимеризацию проводят в водной эмульсии в присутствии различных эмульгаторов при +5°... + 50°С с последующей коагуляцией полимера насыщенным раствором поваренной соли. Для улучшения механических свойств синтетического каучука применяют совместную полимеризацию бутадиена (76%) и стирола (24%) или бутадиена с акрилонитрилом (так называемые бутадиен-стирольный и бутадиен-нитрильный каучуки):

$$n\,CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + m\,C_6H_5CH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O]{K_2S_2O_8;\ 50^\circ C;\ 8\ \text{атм}}$$

$$\longrightarrow \cdots{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH(C_6H_5){-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH(C_6H_5){-}CH_2{-}\cdots$$

Анионная полимеризация 1,3-диенов реализуется в присутствии тонкоизмельченного натрия или калия (С. В. Лебедев, 1930) при 60–80°С. Полученные синтетические каучуки также имеют сильно разветвленную структуру, препятствующую широкому применению этих полимеров.

Каучук, подобный по свойствам натуральному каучуку, был получен при координационной полимеризации изопрена на катализаторах Циглера–Натта. Природный каучук представляет собой *цис*-полиизопрен. Полимеризация изопрена в присутствии катализатора Циглера–Натта характеризуется не только региоспецифическим 1,4-присоединением изопрена, но и является стереоспецифическим процессом:

$$nCH_2{=}\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[70-100^\circ C]{Al(C_2H_5)_3;\ TiCl_4} \cdots{-}CH_2(CH_3)C{=}C(H)CH_2{-}\left[CH_2(CH_3)C{=}C(H)CH_2\right]_n{-}CH_2(CH_3)C{=}C(H)CH_2{-}\cdots$$

цис-полиизопрен

Координационная полимеризация изопрена позволила решить одну из важнейших проблем органической химии — получение синтетического каучука, который по своей структуре и стереохимии соответствует природному образцу. До сих пор каучук — единственная гигантская природная молекула, которую удалось получить искусственно. Благодаря этому было налажено крупномасштабное производство синтетического каучука. Средняя молекулярная масса натурального каучука достигает трех миллионов, что соответствует степени полимеризации более чем 25 000 изопреновых мономеров. Однако синтетический *цис*-полиизопреновый каучук не вытеснил производство бутадиенстирольного, бутадиенакрилонитрильного и хлоропренового каучука радикальной полимеризацией в эмульсии (радикально-эмульсионной полимеризацией). Каждый из этих синтетических каучуков имеет свои эксплуатационные достоинства и недостатки. В настоящее время мировое годовое производство каучука превышало 7 млн т, из которых более 70% составляют различные сорта синтетического каучука.

7.4.4. ЦИКЛООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИЕНОВ И СОВМЕСТНАЯ ЦИКЛООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ С АЛКЕНАМИ И АЛКИНАМИ

Металлокомплексные катализаторы Циглера–Натта, как было отмечено в предыдущем разделе, вызывают линейную полимеризацию сопряженных диенов. Использование других гомогенных катализаторов на основе комплексов переходных металлов позволяет изменить направление реакции в сторону циклоолигомеризации. Наиболее эффективными катализаторами циклодимеризации и циклотримеризации 1,3-бутадиена оказались различные комплексы нульвалентного никеля. В зависимости от природы

лигандов в комплексах никеля в результате циклоолигомеризации 1,3-бутадиена могут быть получены циклододекатриен-1,5,9; *цис,цис*-циклооктадиен-1,5; 1,2-дивинилциклобутан, винилциклогексен. В отсутствие донорных лигандов, таких как фосфины или фосфиты, комплексы нульвалентного никеля — бис-(циклооктадиен-1,5)никель-$Ni(COD)_2$ и $Ni(\pi\text{-}CH_2{-}CH{=}CH_2)_2$ катализируют олигомеризацию 1,3-бутиена с образованием смеси трех геометрических изомеров циклододекатриена-1,5,9 (Г. Вилке, 1957):

$Ni(COD)_2$; 80°C

(85%) транс-, транс-, транс-   (6,4%) транс-, транс-, цис-   (8,6%) транс-, цис-, цис-

Количество *транс,транс,транс*-изомера циклододекатриена-1,5,9 возрастает до 95–97% в присутствии смешанного катализатора, состоящего из ацетилацетоната никеля и диэтилалюминийхлорида. Детальные сведения о механизме циклотримеризации бутадиена определенно указывают на образование в качестве интермедиата комплекса нульвалентного никеля с двенадцатичленным циклом, в котором никель связан с крайними π-аллильными группами:

3 + Ni° ⟶

Последующее присоединение к этому интермедиату бутадиена приводит к образованию циклододекатриена-1,5,9 и регенерации интермедиата. Возможный каталитический цикл показан на приведенной ниже схеме:

Первоначально, по-видимому, образуется комплекс двух молекул бутадиена с никелем(0). Сочетание двух диеновых звеньев приводит к образованию ди-π-аллильного комплекса никеля, который координирует третью молекулу бутадиена и дает приведенный выше интермедиат; последний может быть при низкой температуре $-90°C$ выделен индивидуально. Из этого интермедиата получается конечный продукт циклододекатриен-1,5,9 и регенерируется исходный катализатор — никель(0).

Другой изомер — *транс,транс,цис*-циклододекатриен-1,5,9, по форме напоминающий мальтийский крест, получается индивидуально при циклотримеризации бутадиена на смешанном катализаторе, состоящем из $(C_2H_5)_2AlCl$ и $TiCl_4$:

$(C_2H_5)_2AlCl$; $TiCl_4$; 40°C; 1ч

s-цис- s-транс- транс-, транс-, цис-

Когда одно из координационных мест у никеля занято таким лигандом, как фосфин или фосфит, вместо тримеризации происходит циклодимеризация бутадиена. При этом в зависимости от природы лиганда получаются различные продукты. В присутствии в качестве лиганда у атома никеля в $Ni(COD)_2$ трис-(бифенилил-2)фосфита образуется с суммарным выходом 85% смесь 1,2-дивинилциклобутана и *цис,цис*-циклооктадиена-1,5 в соотношении 2 : 3:

$Ni(COD)_2$; $P-(O-C_6H_4-C_6H_5)_3$; 50°C; в азоте, 5ч

В более жестких условиях при 80-100°C 1,2-дивинилциклобутан изомеризуется в *цис,цис*-циклооктадиен-1,5, который становится единственным продуктом реакции. В этих условиях он получается из бутадиена с выходом 96%. *Цис,цис*-циклооктадиен-1,5 получается в настоящее время в промышленном масштабе. Замена фосфита на фосфин в качестве лиганда в каталитической системе приводит к заметному изменению в составе продуктов димеризации бутадиена. Комплекс $Ni(COD)_2$ с трициклогексилфосфином катализирует димеризацию в 4-винилциклогексен и циклооктадиен:

$Ni(COD)_2$; $P(цикло\text{-}C_6H_{11})_3$; 80°C; бензол; 3ч

(40%) (41%)

Олигомеризация 1,3-диенов полностью подавляется в присутствии алкенов или алкинов. В этом случае имеет место совместная олигомеризация диена и алкена или диена и алкина. Большое практическое значение имеет совместная олигомеризация бутадиена с этиленом на $Ni(COD)_2$, приводящая к образованию *цис-*, *транс*-циклодекадиена-1,5 и декатриена-1,4,9:

$Ni(COD)_2$; 20°С; 20 атм

(80%) (20%)

Таким способом можно ввести винильную группу и в бициклическую систему [2,2,1]-гептадиена-2,5:

$Ni(COD)_2$; $(C_2H_5)_2AlCl$

При олигомеризации бутадиена с этиленом в присутствии катализаторов Циглера—Натта получается винилциклобутан совместно с *транс*-гексадиеном-1,4:

$(C_4H_9)_3Al$; $TiCl_4$

Совместная олигомеризация бутадиена с нетерминальными алкинами приводит к получению производных *цис,цис,транс*-циклодекатриена-1,4,7:

$Ni(COD)_2$; $P(C_6H_5)_3$; толуол; 20°С

Циклоалкины в этих же условиях дают с бутадиеном бициклические аддукты, которые при гидрировании с последующим

озонолизом превращаются в циклические дикетоны:

Сам ацетилен образует с бутадиеном 5-винилциклогексадиен:

Таким образом, олигомеризация сопряженных диенов или их совместная олигомеризация с алкенами или алкинами открывают широкие и разнообразные возможности для синтеза циклических соединений с восьми-, десяти- и двенадцатичленными циклами. Они образуют группу соединений со средним размером цикла, получение которых с помощью классических методов органического синтеза редко приводит к хорошим результатам (гл. 24). Применение металлокомплексного катализа дает новое оригинальное решение этой специфической проблемы органической химии. Описанные выше методы нашли промышленное применение для получения целого ряда ключевых реагентов.

7.5. КУМУЛИРОВАННЫЕ ДИЕНЫ (АЛЛЕНЫ)

1,2-Диены содержат систему так называемых *кумулированных двойных связей.* Простейший из них — пропадиен — имеет тривиальное название аллен. Поэтому кумулированные диены обычно называют алленами. Аллен имеет следующее строение:

В аллене оба крайних атома углерода находятся в sp^2-гидридном состоянии и, следовательно, тригональны. Центральный атом углерода sp-гибридизован, и две метиленовые группы при нем расположены линейно друг к другу. Две негибридизованные p-орбитали центрального углеродного атома образуют две π-связи в результате перекрывания с p-орбиталями обоих крайних атомов углерода.

Поскольку две p-орбитали центрального углерода ортогональны, две π-связи расположены также ортогонально друг к другу:

Из этого следует, что заместители при атомах С(1) и С(3) располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Пентадиен-2,3-(1,3-диметилаллен) не имеет плоскости и центра симметрии, но имеет хиральную ось и, следовательно, хирален (см гл. 8):

(*S*)-1,3-диметилаллен (*R*)-1,3-диметилаллен

Хиральными являются также другие ди-, три- и тетразамещенные аллены общей формулы

которые могут быть разделены на оптические изомеры:

Впервые на эту возможность указал основоположник стереохимии Я. Г. Вант-Гофф в 1874 г., несмотря на то что в то время аллены вообще не были известны. Предсказание Вант-Гоффа удалось осуществить в 1935 г., когда независимо друг от друга Э. Колер и Г. Миллс получили оптически активные дифенил-ди-α-нафтилаллен и эфир 1,3-дифенил-1-α-нафтилаллен-3-карбоновой кислоты с гликолевой кислотой:

Дифенил-ди-α-нафтилаллен был получен в результате стереоселективной дегидратации рацемического аллилового спирта с помощью хиральной D-камфор-10-сульфоновой кислоты:

$$\underset{C_6H_5\ \ OH}{\overset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{C}}-CH=C\begin{matrix}C_{10}H_7\text{-}\alpha\\C_6H_5\end{matrix}\xrightarrow{\text{D-камфор-10-сульфокислота}}\begin{matrix}\alpha\text{-}C_{10}H_7\\C_6H_5\end{matrix}C=C=C\begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_7\text{-}\alpha\end{matrix}$$

$$\alpha_D^{20°}=351°C\ \text{(в циклогексане)}$$

Оба этих аллена не рацемизуются при нагревании до 160°C и относятся к числу соединений, проявляющих хиральность в отсутствие асимметрического атома углерода из-за наличия хиральной оси (см. гл. 8). В настоящее время известны десятки хиральных алленов, содержащих различные функциональные группы.

7.5.1. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЛЕНОВ

Первый член гомологического ряда алленов — пропадиен — получается при отщеплении двух атомов хлора от 2,3-дихлорпропена с помощью цинка:

$$CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH_2Cl+Zn\xrightarrow[CH_3COOC_4H_9;\,80°C]{}\underset{(98\%)}{CH_2=C=CH_2}.$$

Выход аллена возрастает до 98%, если в качестве растворителя в этой реакции вместо спирта используется бутилацетат. Полученный таким способом аллен хроматографически чист и не содержит каких-либо примесей полимерных продуктов и галогенпроизводных. Полностью дейтерированный аллен может быть получен в результате следующей последовательности превращений:

$$CD_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CD_3\xrightarrow{PCl_3}CD_3CCl_2CD_3+CD_3\overset{Cl}{\overset{|}{C}}=CD_2$$

$$\downarrow Cl_2,\ SbCl_5$$

$$\underset{(60\%)}{CD_2=C=CD_2}\xleftarrow[CH_3COOC_4H_9;\,80°C]{Zn}CD_2ClCCl_2CD_2Cl$$

Химия алленов бурно развивалась в течение последних тридцати лет. За это время было разработано несколько общих методов синтеза кумулированных диенов. Один из них основан на дегидрогало-

генировании *цис*-винилгалогенидов под действием алкоголят-иона или другого сильного основания:

$$\begin{array}{ccc} H & & Br \\ & C{=}C & \\ CH_3CH_2CH_2 & & CH_2CH_2CH_3 \end{array} \xrightarrow[CH_3OH-DMCO(1:4)]{CH_3ONa;\ 80^\circ C}$$

$$\rightarrow \underset{(85\%)}{CH_3CH_2CH_2CH{=}C{=}CHCH_2CH_3}.$$

цис-4-Бромоктен-4 подвергается *E*2-элиминированию (гл. 10) с образованием исключительно октадиена-3,4 с выходом 85%. Соотношение двух конкурирующих процессов *син*- и *анти*-элиминирования HBr составляет 1 : 1500, т. е. реализуется только *анти*-элиминирование. Соответственно из *транс*-4-бромоктена-4 в результате *анти*-элиминирования получается только один алкин — октин-4:

$$\begin{array}{ccc} H & & CH_2CH_2CH_3 \\ & C{=}C & \\ CH_3CH_2CH_2 & & Br \end{array} \xrightarrow[CH_3OH-ДМСО(1:4)]{CH_3ONa;\ 80^\circ C}$$

$$\rightarrow \underset{(78\%)}{CH_3CH_2CH_2-C{\equiv}CCH_2CH_2CH_3}.$$

Подобным же образом при дегидрогалогенировании *Z*-изомера 2-бром-1-*п*-нитрофенилпропена под действием KF в ДМСО образуется аллен и из *E*-изомера — алкин.

$$\underset{Z\text{-изомер}}{\begin{array}{ccc} п\text{-}O_2N-C_6H_4 & & CH_3 \\ & C{=}C & \\ H & & Br \end{array}} \xrightarrow[ДМСО;\ 100^\circ C]{KF} \underset{(93\%)}{п\text{-}O_2N-C_6H_4-CH{=}C{=}CH_2}$$

$$\underset{E\text{-изомер}}{\begin{array}{ccc} п\text{-}O_2N-C_6H_4 & & Br \\ & C{=}C & \\ H & & CH_3 \end{array}} \xrightarrow[ДМСО;\ 100^\circ C]{KF} \underset{(94\%)}{п\text{-}O_2N-C_6H_4-C{\equiv}C-CH_3}.$$

Дегидрогалогенирование представляет собой превосходный метод синтеза тетраарилалленов, например:

$$(C_6H_5)_2CH-CH{=}C(C_6H_5)_2 \xrightarrow[2)\ KOH;\ C_2H_5OH;\ 80^\circ C]{2)\ Br_2;\ CHCl_3;\ 0^\circ C}$$

$$\rightarrow \underset{(68\%)}{(C_6H_5)_2C{=}C{=}C(C_6H_5)_2}.$$

Исходные 1,1,3,3-тетраарилпропены получают при взаимодействии диарилгалогенметана с 1,1-диарилэтиленом:

$$Ar_2CHBr + Ar_2C{=}CH_2 \xrightarrow[CH_3COOH;\ 110°C]{} \underset{(60-70\%)}{Ar_2CH{-}CH{=}CAr_2}.$$

Альтернативный метод синтеза алленов заключается в дегидробромировании геминальных дибромциклопропанов под действием такого сильнейшего основания, как метиллитий (В. Деринг, 1958). Геминальные дибромпроизводные циклопропана получают в результате присоединения дибромкарбена к двойной связи алкена (гл. 5):

$$CH_3CH{=}CH(CH_2)_3CH_3 + CHBr_3 \xrightarrow[(CH_3)_3C{-}OH]{(CH_3)_3C{-}O^{\ominus}K^{\oplus}} \text{1,1-дибром-2-метил-3-бутилциклопропан} \xrightarrow[\text{эфир};\ -60°C]{CH_3Li} \underset{(88\%)}{CH_3CH{=}C{=}CHC_4H_9}.$$

Этот метод эффективен для синтеза как алленов с открытой цепью, так и циклических алленов, содержащих девять и более атомов углерода в цикле:

$$\text{метиленциклопропан} \xrightarrow{:CBr_2} \text{1,1-дибромспиропентан} \xrightarrow[\text{эфир};\ -60°C]{CH_3Li} \underset{(79\%)}{\text{циклопропилиден}{=}C{=}CH_2}$$

$$\text{9,9-дибромбицикло[6.1.0]нонан} \xrightarrow[\text{эфир};\ -60°C]{CH_3Li} \underset{(81\%)}{\text{циклононадиен-1,2}\ (CH{=}C{=}CH)}$$

$$\text{бис(дибромциклопропан)}\ ((CH_2)_n)_2 \xrightarrow[\text{эфир};\ -60°C]{CH_3Li} \text{цикл}\ CH{=}C{=}CH{-}(CH_2)_n{-}CH{=}C{=}CH{-}(CH_2)_n, \quad n>4$$

Геминальные дихлорциклопропаны также взаимодействуют с бутиллитием, но выходы алленов здесь гораздо ниже, чем с дибромпроизводными.

Дегидратацию аллиловых спиртов нельзя рассматривать в качестве общего метода синтеза алленов, так как продуктами этой реакции является смесь 1,3- и 1,2-диенов, где обычно преобладает сопряженный диен:

$$R^1CH{=}CH{-}\underset{OH}{CH}{-}CH_2R^2 \xrightarrow[(COOH)_2;\ t°]{Al_2O_3\ \text{или}}$$

$$\rightarrow R^1CH{=}C{=}CH{-}CH_2R^2 + R^1CH{=}CH{-}CH{=}CHR^2 + H_2O.$$

Однако этот метод вполне пригоден для получения тетраарилалленов при дегидратации третичных аллиловых спиртов, содержащих четыре арильные группы. Именно таким способом был получен первый оптически активный аллен — 1,3-дифенил-1,3-ди(α-нафтил)аллен (1935 г.).

Алленовые углеводороды могут быть получены термическим расщеплением β-лактонов бутеновых кислот (димеров кетенов). Этот способ элиминирования CO_2 дает особенно хорошие результаты при синтезе тетраалкилалленов. Так, например, тетраметилаллен образуется с превосходным выходом в результате пиролиза димера диметилкетена при 450°C в атмосфере азота:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2{=}C{-}O \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ (CH_3)_2C{-}C{=}O \end{array} \xrightarrow{450^\circ C,\ \text{в токе азота}} (CH_3)_2C{=}C{=}C(CH_3)_2 + CO_2. \atop (94\%)$$

Аналогично из другого димера кетена получается аллен с двумя адамантильными группами:

250–280° C,
в токе азота
+ CO_2
(95%)

До сих пор рассматривались методы получения алленов, основанные на реакциях элиминирования галогена, галогеноводорода, воды, CO_2. Другие способы синтеза алленов основаны на прототропной ацетилен-алленовой изомеризации, нуклеофильном замещении галогена или сульфонатной группы, а также реакции Виттига.

Прототропная ацетилен-алленовая перегруппировка (см. гл. 6) в принципе непригодна для получения алленов с первичными алкильными заместителями, так как доля таких алленов в равновесной смеси алкинов и аллена составляет величину порядка 3-5%, например:

$$\underset{(1,5\%)}{CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH} \xrightleftharpoons{KOH;\ C_2H_5OH;\ 175^\circ C}$$

$$\rightleftarrows \underset{(3,5\%)}{CH_3CH_2CH{=}C{=}CH_2} \xrightleftharpoons{KOH;\ C_2H_5OH;\ 175^\circ C}$$

$$\rightleftarrows \underset{(95\%)}{CH_3CH_2C{\equiv}C{-}CH_3} \quad \Delta H^\circ \approx -4\ \text{ккал/моль}.$$

Ацетилен-алленовая перегруппировка становится полезным синтетическим методом только для арилзамещенных алленов, содержащих три арильные группы при концевых атомах углерода кумулированной системы двойных связей:

$$C_6H_5C{\equiv}C{-}CH(C_6H_5)_2 \xrightarrow{Al_2O_3\ (\text{основная})} \underset{(83\%)}{C_6H_5CH{=}C{=}C(C_6H_5)_2}.$$

В этом случае изомеризацию удается осуществить даже при хроматографировании на основной окиси алюминия.

Один из самых распространенных методов получения алленов заключается в замещении галогена или сульфонатной группы при α-углеродном атоме алкина, сопровождающимся ацетилен-алленовой перегруппировкой. Наиболее часто для этой цели используют цинк–медную пару. В этом случае из обоих субстратов — ацетиленового и алленового хлоридов — образуется смесь аллена и алкина-1 в соотношении от 30 : 1 до 100 : 1, например:

$$C_3H_7\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H{-}C{\equiv}CH + C_3H_7CH{=}C{=}CHCl \xrightarrow{Zn(Cu),\ C_2H_5OH,\ 80^\circ C} \underset{(3\%)}{C_3H_7CH_2{-}C{\equiv}CH} + \underset{(97\%)}{C_3H_7CH{=}C{=}CH_2}$$

Предполагается, что в качестве интермедиата в этой реакции образуется цинкорганическое соединение, которое далее подвергается протолизу под действием спирта.

К этому способу получения алленов примыкает другой метод, основанный на кросс-сочетании пропаргилгалогенидов с магнийорганическими или литийорганическими соединениями. Это типичная реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2, сопровождающаяся ацетилен-алленовой перегруппировкой:

$$HC{\equiv}C{-}CH_2Br + R{-}MgBr \xrightarrow{\text{эфир}} RCH{=}C{=}CH_2 + RCH_2{-}C{\equiv}CH + MgBr_2$$

Продуктами этой реакции оказывается смесь аллена и алкина в соизмеримых количествах. Типичное распределение продуктов может быть выражено следующим примером:

$$(CH_3)_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}-C\equiv C-CH_3 + CH_3MgBr \xrightarrow[\text{эфир; 0°C}]{}$$

$$\rightarrow \underset{(63\%)}{(CH_3)_2C=C=C(CH_3)_2} + \underset{(24\%)}{(CH_3)_3C-C\equiv C-CH_3} + MgBrCl.$$

Соотношение аллена и алкина решающим образом зависит от содержания в реактиве Гриньяра микропримесей солей переходных металлов: железа, кобальта, никеля или меди. Магнийорганические и литийорганические соединения, полученные из очень чистого магния или лития, не содержащих примесей этих переходных металлов, при взаимодействии с пропаргилгалогенидами дают смеси обоих углеводородов. С другой стороны, при конденсации пропаргилгалогенидов с RMgX в присутствии $FeCl_3$ или $CoCl_2$ получаются преимущественно аллены.

Наиболее эффективный способ получения 1,3-диалкилалленов, 1,1,3-триалкилалленов и 1,1,3,3-тетраалкилалленов заключается в кросс-сочетании пропаргилхлоридов, пропаргилсульфонатов или пропаргилацетатов с диалкилкупратами при −20… − 60°С:

$$\text{1-Cl-1-(C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3\text{)циклогексан} + [(\textit{н}\text{-}C_4H_9)_2Cu]^{\ominus}Li^{\oplus} \xrightarrow[\text{эфир; }-60°C]{} \text{циклогексилиден}=C=C(CH_3)-C_4H_9\text{-}\textit{н}\ (75\%)$$

$$\text{1-(O}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3\text{)-1-(C}\equiv\text{CH)циклобутан} + [(CH_3)_2Cu]^{\ominus}Li^{\oplus} \xrightarrow[\text{эфир; }-60°C]{} \text{циклобутилиден}=C=CHCH_3\ (75\%)$$

Эта реакция лежит в основе современных методов синтеза оптически активных алленов. В одном из них ацетиленовые спирты превращают в диастереомерные карбаматы (эфиры N-замещенной карбаминовой кислоты RNHCOOH). Далее диастереомерные карбаматы разделяют с помощью жидкостной хроматографии на индивидуальные компоненты. Оптически активные аллены получают при взаимодействии индивидуального диастереомера с диалкилкупра-

том лития в эфире или ТГФ:

$$RCH(OH)-C\equiv CH + \alpha\text{-}C_{10}H_7-\overset{*}{C}H(CH_3)-N=C=O \xrightarrow{\text{эфир}} \alpha\text{-}C_{10}H_7-\overset{*}{C}H(CH_3)-NH-C(=O)-O-\overset{*}{C}H(R)-C\equiv CH \xrightarrow{[R^1_2Cu]^{\ominus}Li^{\oplus},\ \text{эфир};\ -20^\circ C} R^1(H)C=C=C(H)R$$

оптически активный изоцианат; пара диастереомеров; оптически активный аллен

Другой путь синтеза оптически активных алленов заключается во взаимодействии тозилатов или мезилатов оптически активных ацетиленовых спиртов с литийдиалкилкупратами:

$$H(R)C(O\text{-}SO_2CH_3)(C\equiv CH) + [R^1_2Cu]^{\ominus}Li^{\oplus} \xrightarrow{\text{ТГФ};\ -20^\circ C} H(R)C=C=C(H)R^1$$

S-форма → R-форма

Нуклеофильное замещение галогена в алленилгалогенидах под действием диалкилкупратов также приводит к образованию алленов без примеси ацетиленовых углеводородов:

$$(CH_3)(CH_3CH_2)C=C=C(H)Br \xrightarrow[\text{ТГФ};\ -50^\circ C]{[(CH_3)_2Cu]^{\ominus}Li^{\oplus}} (CH_3)(CH_3CH_2)C=C=C(H)CH_3 \quad (87\%)$$

Присоединение алкиллитиевых соединений к тройной связи 1,3-енинов служит полезным в синтетическом отношении методом синтеза алленов. Чтобы исключить образование изомерных продуктов, реакцию следует проводить при температуре ниже $-30^\circ C$:

$$CH_3-C\equiv C-CH=CH_2 + CH_3CH_2Li \xrightarrow[2)\ H_2O;\ 0^\circ C]{1)\ \text{эфир};\ -50^\circ C} CH_3CH=C=CHCH_2CH_2CH_3 + LiOH\ . \quad (72\%)$$

Тетразамещенные аллены могут быть получены с помощью реакции Виттига (см. гл. 16) при взаимодействии илидов фосфора

и дизамещенных кетенов:

$$(C_6H_5)_2C{=}C{=}O + (CH_3)_2\overset{\ominus}{C}{-}\overset{\oplus}{P}(C_6H_5)_3 \xrightarrow[\text{эфир; }0^\circ C]{}$$

$$\rightarrow (C_6H_5)_2C{=}\underset{\underset{(CH_3)_2C-\overset{\oplus}{P}(C_6H_5)_3}{|}}{C}{-}O^{\ominus} \xrightarrow{150^\circ C}$$

$$\rightarrow \underset{(64\%)}{(C_6H_5)_2C{=}C{=}C(CH_3)_2} + (C_6H_5)_3PO.$$

7.5.2. СВОЙСТВА КУМУЛИРОВАННЫХ ДИЕНОВ

Кумулированные диены относятся к числу соединений, обладающих высокой реакционной способностью по отношению к реагентам самой различной природы. Высокая степень ненасыщенности 1,2-диенов проявляется прежде всего в их склонности к димеризации и участию в различного рода процессах циклообразования. Для алленов характерны реакции присоединения различных электрофильных реагентов. Отличительной особенностью алленов является изомеризация их в алкины или сопряженные диены. Все это определяет чрезвычайно широкий спектр химических свойств алленов. В этом разделе будут рассмотрены наиболее важные из свойств кумулированных диенов.

7.5.2.а. ГИДРИРОВАНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ

Каталитическое гидрирование кумулированных диенов до насыщенных углеводородов легко осуществляется над платиной, палладием или никелем, однако тетраариладлены восстанавливаются только в очень жестких условиях:

$$RCH{=}C{=}CH_2 + 2H_2 \xrightarrow[C_2H_5OH]{Pt} RCH_2CH_2CH_3.$$

В некоторых случаях удается провести парциальное гидрирование одной двойной связи диена. Так, например, гидрирование бутадиен-2,3-овой кислоты над палладием, нанесенным на карбонат кальция, приводит к образованию *цис*-кротоновой кислоты, что соответствует *син*-присоединению водорода по наименее замещенной двойной связи:

$$CH_2{=}C{=}CHCOOH + H_2 \xrightarrow[C_2H_5OH]{Pd/CaCO_3} \begin{matrix} H & & H \\ & C{=}C & \\ CH_3 & & COOH \end{matrix}$$

Подобным же образом происходит каталитическое гидрирование циклических алленов до *цис*-циклоалкенов:

$$(CH_2)_n\langle CH{=}C{=}CH \rangle + H_2 \xrightarrow[CH_3CH_2OH]{Pd/BaSO_4} (CH_2)_{n+1}\langle CH{=}CH \rangle \quad n = 12 \div 20$$

В отличие от каталитического гидрирования восстановление алленов раствором натрия в жидком аммиаке нестереоселективно и затрагивает главным образом наиболее замещенную двойную связь диена:

$$(CH_3)_2C{=}C{=}CHCH_3 \xrightarrow[\text{жидк. } NH_3;\, -78°C]{Na}$$

$$\rightarrow \underset{(48\%)\ \textit{транс-}\ (34\%)\textit{цис-}}{(CH_3)_2CH{-}CH{=}CHCH_3} + \underset{(18\%)}{(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_3}.$$

Аллены не восстанавливаются алюмогидридом лития или цинк—медной парой, и это обстоятельство широко используется в синтезе алленов из алленилгалогенидов, кетонов и других функциональных производных.

Кумулированные диены чрезвычайно легко окисляются под действием тех же реагентов, что и алкены. Водный раствор перманганата калия в нейтральной или слабоосновной среде, а также раствор $KMnO_4$ в уксусной кислоте или пиридине вызывают расщепление алленов до карбонильных соединений:

$$R'_2C{=}C{=}CR''_2 \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} [R'_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}{=}CR''_2] \rightarrow R'_2C{=}O + R''_2C{=}O + CO_2.$$

Этот метод иногда используют для доказательства строения аллена.

Озон также расщепляет аллены до карбонильньных соединений и CO_2, и этот простейший тест может быть использован для определения кумуленов:

$$R'CH{=}C{=}CHR'' \xrightarrow[2)(C_6H_5)_3P]{1)O_3;CH_2Cl_2;-78°C} R'C(=O)H + R''C(=O)H + CO_2.$$

7.5.2.6. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К АЛЛЕНАМ

Присоединение галогеноводородов

Электрофильная частица может присоединяться как к концевому, так и к центральному атому углерода аллена. В первом случае

при присоединении протона в качестве интермедиата образуется винильный карбокатион (гл. 6), у которого положительный заряд локализован на центральном атоме углерода, а оставшаяся π-связь не принимает участия в стабилизации карбокатиона, так как ее p-электроны ортогональны p-орбитали, несущей положительный заряд:

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + H^{\oplus} \rightleftarrows \underset{\text{винил-катион}}{CH_3{-}\overset{\oplus}{C}{=}CH_2}.$$

Атака аллена протоном по центральному атому углерода формально приводит к аллильному катиону:

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + H^{\oplus} \rightleftarrows CH_2{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2.$$

Однако этот первичный карбокатион только по чисто формальным признакам можно отнести к аллильным карбокатионам, поскольку его пустая p-орбиталь также ортогональна электронам π-связи. Согласно данным квантовохимических расчетов ab initio и реакции в газовой фазе, этот первичный, «аллильный», карбокатион менее стабилен, чем вторичный, винильный, катион. Поэтому присоединение HCl, HBr и HI к самому аллену происходит строго региоспецифично с образованием продуктов, у которых галоген находится у центрального атома углерода:

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + HX \rightarrow CH_3{-}\underset{\substack{|\\ X}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow{HX} CH_3CX_2CH_3.$$

Соответственно при присоединении DCl к аллену дейтерий в продуктах реакции находится только в метильной группе:

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + DCl \rightarrow CH_2D{-}\underset{\substack{|\\ Cl}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow{DCl} CH_2DCCl_2CH_2D.$$

Это согласуется с механизмом, включающим образование винил-катиона в качестве интермедиата.

1,2-Бутадиен и 2,3-пентадиен реагируют с HCl соответственно в 200 и 4000 раз быстрее, чем с пропадиеном, что совершенно определенно указывает на электрофильный характер присоединения галогеноводорода к алленам в отсутствие облучения.

При наличии в кумулированном диене одной арильной или двух алкильных групп региоселективность присоединения галогеново-

дорода полностью изменяется, например:

$$C_6H_5-CH=C=CH_2 + HCl \xrightarrow[CH_3COOH]{} C_6H_5CH=CH-CH_2Cl,$$

$$(CH_3)_2C=C=CH_2 + HBr \xrightarrow[CH_3COOH]{} (CH_3)_2C=CH-CH_2Br.$$

В этом случае протон атакует центральный *sp*-гидридизованный атом углерода аллена с образованием аллильного карбокатиона. Последовательность дальнейших превращений, по-видимому, может быть описана следующим образом:

$$(CH_3)_2C=C=CH_2 + H^{\oplus} \rightleftarrows (CH_3)_2\overset{\oplus}{C}-CH=CH_2 \xrightarrow{Br^{\ominus}}$$

$$\rightarrow (CH_3)_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 \xrightarrow{\text{ионизация}}$$

$$\rightarrow \underset{\text{аллил-катион}\atop Br^{\ominus}}{(CH_3)_2\overbrace{C\overset{...}{-}CH\overset{...}{-}CH_2}^{\oplus}} \xrightarrow{Br^{\ominus}} (CH_3)_2C=CH-CH_2Br.$$

В аллил-катионе, возникающем при протонировании аллена по центральному атому углерода, π-электроны двойной связи ортогональны пустой p-орбитали и не принимают участия в делокализации положительного заряда. Поэтому галогенид-ион, вероятно, присоединяется по пустой p-орбитали с образованием третичного аллильного галогенида. Этот аллилгалогенид далее ионизируется по S_N1-механизму (гл. 9), в результате чего получается плоский аллил-катион, который присоединяет галогенид-ион к наименее замещенному концевому атому углерода аллильной системы. Движущей силой такой изомеризации должна быть более высокая термодинамическая стабильность первичного аллилгалогенида по сравнению с третичным аллилгалогенидом.

Такой механизм присоединения подтверждается тем, что 1,3-диметилаллен, 1,1-диметилаллен и 1,1,3,3-тетраметилаллен протонируется в суперкислой среде FSO_3H-SbF_5 при $-78°C$ исключительно по центральному *sp*-гибридному атому углерода:

$$(CH_3)_2C=C=C(CH_3)_2 + FSO_3H \xrightarrow[SOClF-SbF_5;\ -78°C]{}$$

$$\rightarrow \underset{FSO_3^{\ominus}}{(CH_3)_2\overset{\oplus}{C}-CH=C(CH_3)_2} \xrightarrow{\text{вращение на } 90°} \underset{FSO_3^{\ominus}}{(CH_3)_2\overbrace{C\overset{...}{-}CH\overset{...}{-}C(CH_3)_2}^{\oplus}}.$$

Присоединение галогенов

Пропадиен легко присоединяет одну молекулу брома или хлора в очень мягких условиях с образованием 2,3-дигалогенпропена. Присоединение второй молекулы галогена происходит намного медленнее, чем первой, и приводит к 1,2,2,3-тетрагалогенпропану:

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{KBr} BrCH_2{-}\underset{\underset{Br}{|}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{Br_2;\,KBrO_3} BrCH_2CBr_2CH_2Br$$

Для реакции присоединения хлора, брома, а также ClBr и ICl к алленам предложен механизм, включающий образование винильного или аллильного карбокатиона с последующим присоединением галогенид-иона. Для самого аллена наиболее вероятно образование винильного карбокатиона:

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + Br_2 \rightleftarrows BrCH_2{-}\overset{\oplus}{C}{=}CH_2 \;\; Br^{\ominus} \xrightarrow{Br^{\ominus}} BrCH_2{-}\underset{\underset{Br}{|}}{C}{=}CH_2.$$

В замещенных алленах (1-алкил, 1,1-диалкил- и 1,3-диалкилалленах) электрофильной атаке подвергается центральный *sp*-гибридный атом углерода, а галогенид-анион далее присоединяется к концевому углероду карбокатиона:

$$(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow[CH_2Cl_2;\,-30^{\circ}C]{} \left[(CH_3)_2\overset{\oplus}{C}{-}\overset{\overset{Br}{|}}{C}{=}CH_2 \;\; Br^{\ominus}\right] \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-30^{\circ}C]{Br^{\ominus}} (CH_3)_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}{-}\overset{\overset{Br}{|}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow[CH_2Cl_2;\,+20^{\circ}C]{\text{ионизация; медленно}}$$

$$\rightarrow \left[(CH_3)_2C{\cdots}\overset{\overset{Br}{|}}{C}{\cdots}CH_2\right]^{+} Br^{\ominus} \xrightarrow{Br^{\ominus};\,\text{быстро}} (CH_3)_2C{=}\overset{\overset{Br}{|}}{C}{-}CH_2Br$$

Дибромид, получающийся в результате присоединения брома к 3-метилбутадиену-1,2, при низкой температуре (−30°C) является третичным аллильным бромидом, который при нагревании до +20°C нацело изомеризуется в 1,2-дибром-3-метилбутен-2. Эта изомеризация должна сопровождаться ионизацией исходного аллилбромида и образованием аллильного карбокатиона, который

присоединяет бромид-ион к наименее замещенному концевому атому углерода аллильной системы. Этот дибромид характеризуется более высокой термодинамической стабильностью.

Присоединение сульфенгалогенидов

Присоединение сульфенгалогенидов $RS^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ к кумулированным диенам осуществляется таким образом, что группа RS^+ всегда присоединяется к центральному *sp*-гибридному углероду, а галоген — к атому C(1) или C(3) кумулена:

$$CH_2=C=CH_2 + RSCl \xrightarrow{\text{медленно}} \left[\overset{\overset{R}{|}}{\overset{\oplus}{S}} \text{ мостик } CH_2-C=CH_2 \cdots Cl^{\ominus} \right] \xrightarrow[\text{быстро}]{Cl^{\ominus}} ClCH_2-\underset{}{\overset{SR}{\overset{|}{C}}}=CH_2 .$$

В качестве интермедиата в этой реакции, по-видимому, образуется мостиковый трехчленный эписульфониевый (тиирениевый) ион, в котором заряд делокализован между всеми тремя атомами цикла. Этот цикл расщепляется в результате S_N2-атаки галогенид-иона по концевому атому углерода. Таким образом, механизм присоединения RSCl к аллену подобен механизму присоединения сульфенхлорида и галогена к алкенам.

К несимметричным алленам сульфенхлориды присоединяются преимущественно по наиболее замещенной двойной связи:

$$CH_3CH_2CH=C=CH_2 + C_6H_5SCl \xrightarrow[CHCl_3;\,20°C]{}$$

$$\rightarrow \underset{(68\%)}{CH_3CH_2\underset{Cl}{\underset{|}{C}H}-\overset{S-C_6H_5}{\overset{|}{C}}=CH_2} + \underset{(32\%)}{CH_3CH_2CH=\underset{SC_6H_5}{\underset{|}{C}}-CH_2Cl}$$

Однако региоселективность присоединения становится иной, если аллен содержит арильную или электроноакцепторную группировку:

$$C_6H_5CH=C=CH_2 + 2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3-S-Cl \xrightarrow[CH_3COOH;\,20°C]{} \underset{(86\%)}{(H)(C_6H_5)C=C(CH_2Cl)(S-C_6H_3(NO_2)_2)}$$

$$CH_2=C=CHCOOC_2H_5 + C_6H_5SBr \xrightarrow[CH_2Cl_2]{} BrCH_2-\underset{S-C_6H_5}{\underset{|}{C}}=CHCOOC_2H_5$$

Гидроксимеркурирование

Присоединение ацетата ртути к 1,2-диену по своей региоселективности подобно гидрогалогенированию алленов. Электрофил $(Hg(OAc))^+$ атакует концевой атом углерода пропадиена с образованием продукта сопряженного присоединения метилат-иона из метилового спирта:

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + Hg(OAc)_2 \xrightarrow[CH_3OH;\,20^\circ C]{} AcO{-}Hg{-}CH_2\underset{\substack{|\\ OCH_3}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow[CH_3OH]{Hg(OAc)_2}$$

$$\rightarrow AcO{-}Hg{-}CH_2\overset{\substack{OCH_3\\ |}}{\underset{\substack{|\\ OCH_3}}{C}}{-}CH_2{-}HgOAc.$$

В отличие от этого электрофильная атака 1,1-диметилаллена (3-метилбутадиена-1,2) и других $R_2C{=}C{=}CH_2$ осуществляется исключительно по центральному атому углерода:

$$(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2 + Hg(OAc)_2 \xrightarrow[CH_3OH;\,20^\circ C]{} (CH_3)_2\underset{\substack{|\\ OCH_3}}{C}{-}\overset{\substack{HgOAc\\ |}}{C}{=}CH_2.$$

В реакции ацетата ртути с метилалленом и другими моноалкилпроизводными выделены оба продукта присоединения. Механизм оксимеркурирования алленов включает образование мостикового меркуриниевого иона (см. гл. 5) и последующее его раскрытие при действии спирта:

$$(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2 + Hg(OAc)_2 \rightleftharpoons \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{>}}C\overset{\overset{Hg{-}OAc}{\oplus}}{\frown}C{=}CH_2 \;\; \overset{\ominus}{OAc} \xrightarrow{CH_3OH} (CH_3)_2\underset{\substack{|\\ OCH_3}}{C}{-}\overset{\substack{HgOAc\\ |}}{C}{=}CH_2 + CH_3COOH$$

Дополнительная информация о механизме электрофильного присоединения к алленам может быть получена при изучении стереохимии присоединения ацетата ртути, галогенов и других электрофильных агентов к хиральным алленам. Все электрофильные агенты присоединяются к хиральным 1,3-диметилаллену (2,3-пентадиену) и 1,2-циклононадиену строго региоспецифично и стереоспецифично. Электрофил E^+ атакует исключительно центральный атом углерода аллена, а присоединение реагента $E^{\delta+}{-}N^{\delta-}$ происходит стереоспецифично как антиприсоединение. Электро-

фильный агент атакует циклический аллен и ациклический 1,3-диметилаллен преимущественно с той стороны, как это показано ниже:

цис-аддукт ← ... → *транс*-аддукт.

Взаимодействие ацетата ртути с (*R*)-формой 1,3-диметилаллена в метаноле приводит к образованию смеси *транс*- и *цис*-изомеров 3-ацетоксимеркур-4-метоксипентена-2 в соотношении 83 : 17%, которые затем были превращены в меркурхлориды при обработке хлоридом натрия. Из этой смеси кристаллизацией был выделен чистый *транс*-изомер:

$Hg(OAc)_2$, CH_3OH; CH_3OH

транс-изомер (83%) + *цис*-изомер (17%)

NaCl

Конфигурация *транс*-изомера ртутьорганического соединения была установлена превращением его в простой эфир уже известной конфигурации:

$\xrightarrow[CH_3OH]{NaBH_4}$ ... $\xrightarrow{H_2, Pt}$ $CH_3CH_2CH_2-C(CH_3)(H)(OCH_3)$

Таким образом, алкоксимеркурирование (R)-1,3-диметилаллена протекает как анти-присоединение по двойной связи аллена и согласуется со структурой мостикового меркуриниевого иона как интермедиата этой реакции.

Бромирование (R)-1,3-диметилаллена бромом в CCl_4 также приводит к смеси *транс-цис*-изомеров 3-бром-4-бром-2-пентенов точно в таком же соотношении (83 и 17%), как и при ацетоксимеркурировании, т. е. присоединение брома также антистереоспецифично:

$$CH_3CH=C=CHCH_3 \xrightarrow{Br_2,\ CCl_4} CH_3CH=C(Br)-CHBrCH_3 + CH_3CH=C(Br)-CHBrCH_3$$

транс-изомер　　　　*цис*-изомер

7.5.2.в. РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К АЛЛЕНАМ

Для кумулированных диенов характерны реакции не только электрофильного присоединения, но и радикального присоединения по двойной связи. К двойной связи аллена по радикальному механизму присоединяются те же реагенты (HBr, H_2S, RSH, CCl_4, CBr_4, CF_3I и др.), которые реагируют с алкенами по радикальному механизму. Региоселективность радикального присоединения к алленам подобна региоселективности реакций электрофильного присоединения. Большинство из перечисленных выше реагентов присоединяются к пропадиену таким образом, что радикал — инициатор цепи атакует концевой атом углерода диена:

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + CCl_3Br \xrightarrow{h\nu} CCl_3CH_2{-}C(Br){=}CH_2 \quad (88\%)$$

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + CF_3I \xrightarrow{h\nu} CF_3CH_2{-}C(I){=}CH_2 \quad (96\%)$$

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + C_6H_5SH \xrightarrow{h\nu} \underset{(80\%)}{C_6H_5S{-}CH_2{-}CH{=}CH_2} +$$

$$+CH_3{-}\underset{\displaystyle SC_6H_5}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 \quad (20\%)$$

Радикальное присоединение HBr к пропадиену не отличается региоселективностью, и в этом случае образуются оба структурных изомера в соотношении ~ 1 : 1.

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{пентан; } -78°C]{h\nu;} \underset{(48\%)}{BrCH_2{-}CH{=}CH_2} +$$

$$+CH_3{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 \quad (52\%)$$

Для замещенных алленов происходит полное изменение региоселективности радикального присоединения, например:

$$(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2 + C_2H_5SH \xrightarrow{h\nu} \underset{(89\%)}{(CH_3)_2C{=}\underset{\displaystyle SC_2H_5}{\underset{|}{C}}{-}CH_3}$$

$$(CH_3)_2C{=}C{=}CHCH_3 + (CH_3)_3SnH \rightarrow (CH_3)_2C{=}\underset{\displaystyle Sn(CH_3)_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_2CH_3.$$

Таким образом, заместители в молекуле аллена оказывают схожее влияние на региоселективность как электрофильного, так и радикального присоединения по двойной связи.

7.5.2.г. ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ К АЛЛЕНАМ

Своеобразие электронного и пространственного строения кумулированных диенов проявляется не только в реакциях электрофильного и радикального присоединения, *но и в реакциях* циклоприсоединения. Эти реакции в соответствии с общепринятой терминологией (гл. 25) можно подразделить на процессы $[\pi^2+\pi^2]$, $[\pi^2+\pi^4]$ и $[\pi^2+\omega^0]$-циклоприсоединения.

К процессам $[\pi^2 + \pi^2]$-циклоприсоединения следует прежде всего отнести реакцию термической циклодимеризации алленов. При димеризации пропадиена образуется смесь 1,2- и 1,3-

диметиленциклобутана, соотношение которых зависит от температуры:

$$2CH_2{=}C{=}CH_2 \xrightarrow{t}$$ 1,2-диметиленциклобутан + 1,3-диметиленциклобутан

$t = 110°C$	(100%)	(0%)
$t = 170°C$	(65%)	(36%)

Димеризация замещенных алленов, как правило, приводит к образованию двух изомерных производных 1,2-диметиленциклобутана без примеси 1,3-диметиленциклобутана, например:

$$2\ Cl_2C{=}C{=}C(Cl)COOC_2H_5 \xrightarrow{0°C}$$ (100%)

$$2\ (C_6H_5)_2C{=}C{=}C(Cl)H \xrightarrow{80°C}$$ (45%) + (55%)

Аналогичным образом происходит димеризация циклических 1,2-диенов:

$$\xrightarrow{130°C} (CH_2)_7 \ldots (CH_2)_7$$

Региоселективность образования двух 1,2-диметиленциклобутанов, определяемая как отношение продуктов димеризации по типу «голова к голове» и «голова к хвосту», зависит от природы заместителей в исходном аллене. Введение алкильных заместителей и атомов галогена способствует димеризации по типу «голова к голове». Введение арильных групп благоприятствует присоединению двух молекул аллена по типу «голова к хвосту». Аллены могут вступать в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с алкенами, содержащими электроноакцепторные заместители. В этом случае

продуктом реакции являются метиленциклобутаны:

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow{t} \text{(3-метилен-1-цианоциклобутан: } CH_2,\ N{\equiv}C\text{)}\ (60\%)$$

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}COOCH_3 \xrightarrow{t} \text{(} CH_2,\ CH_3OOC \text{)}\ (25\%)$$

При взаимодействии аллена с перфторэтиленом получается не только метиленциклобутан, но также и продукт его повторного [2 + 2]-циклоприсоединения.

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + CF_2{=}CF_2 \longrightarrow \text{(} CH_2,\ F,\ F,\ F,\ F \text{)}\ (30\%) \xrightarrow{CF_2=CF_2} \text{(} F,F,F,F,F,F,F,F \text{)}\ (12\%)$$

Для реакции димеризации и других реакций [2 + 2]-циклоприсоединения с участием алленов предложен механизм, в котором без строгих доказательств предлагается образование бирадикальных интермедиатов:

Аллены принимают участие в реакциях [2 + 4]-циклоприсоединения Дильса—Альдера, где они выполняют роль диенофила. Так, например, при взаимодействии аллена с циклопентадиеном или гексахлорциклопентадиеном образуются метиленнорборнены:

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + \text{циклопентадиен} \xrightarrow{200^\circ C} \text{(} {=}CH_2 \text{)}\ (48\%)$$

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + \text{(Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl)} \xrightarrow{150^\circ C} \text{(Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, } {=}CH_2 \text{)}\ (76\%)$$

Аддуктами алленов с ациклическими диенами являются производные метиленциклогексена:

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + (CH_3)_2C{=}CH{-}CH{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow{200°C}$$ 1,1,3,3-тетраметил-2-метиленциклогексан (37%)

Присоединение карбенов к двойной связи алкена является согласованным процессом [2 + 1]-циклоприсоединения (см. гл. 25). Согласно классификации Вудворда и Гофмана, взаимодействие синглетной формы карбенов с двойной углерод-углеродной связью с образованием циклопропанов относится к группе хелетропных процессов, в которых синхронно образуются две σ-связи с одним атомом углерода карбена. При взаимодействии карбенов с кумулированными диенами получаются метиленциклопропаны, которые способны присоединить по двойной связи еще одну частицу $:CH_2$ или $:CX_2$ с образованием спиро[2,2]-пентанов.

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + :CH_2 \longrightarrow \text{метиленциклопропан} \xrightarrow{:CH_2} \text{спиро[2,2]-пентан}$$

карбен; метиленциклопропан; спиро[2,2]-пентан

Простейший синглетный карбен — метилен — реагирует с алленом с образованием метиленциклопропана с 60–70%-м выходом. Применение другого реагента — карбеноида ICH_2ZnI, который получается при взаимодействии йодистого метилена и цинк—медной пары, позволяет перейти непосредственно от алленов к спиро[2,2]-пентанам с очень высоким выходом:

$$н\text{-}C_4H_9CH{=}C{=}CH_2 + Zn(Cu) + CH_2I_2 \xrightarrow{\text{эфир; 36°C}}$$ н-C_4H_9-метиленциклопропан (2%) + н-C_4H_9-спиро[2,2]-пентан (98%)

$$(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2 + Zn(Cu) + CH_2I_2 \xrightarrow{\text{эфир; 36°C}}$$ 1,1-диметилспиро[2,2]-пентан (100%)

Исключение составляют лишь тетраалкилаллены, где основным продуктом реакции оказываются производные метиленциклопропана — результат присоединения только одного карбена к двойной

связи. Карбен первоначально присоединяется по наиболее замещенной двойной связи аллена, например:

$$(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2 + \overset{\ominus}{N}{=}\overset{\oplus}{N}{=}CH{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{\text{толуол; 90°C}}$$

(96%) (4%)

Присоединение дихлоркарбена и дибромкарбена к алленам также происходит по наиболее замещенной двойной связи:

$$(CH_3)_2C{=}C{=}CHCH_3 + :CBr_2 \xrightarrow[CHBr_3-C_6H_{14};\,-10°C]{(CH_3)_3C\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{K}}$$

(78%)

Наилучшие результаты для присоединения дигалокарбенов к кумуленам достигаются в двухфазной системе $CHCl_3$ (или $CHBr_3$) – водный раствор гидроксида натрия в присутствии четвертичных солей аммония как катализаторов межфазного переноса. В этих условиях удается добиться присоединения как одного, так иногда и двух дигалогенкарбенов к молекуле аллена:

$$C_6H_5C{=}C{=}CH_2 + CHCl_3 + (CH_3)_3CO^{\ominus}K^{\oplus} \xrightarrow[C_6H_{14}]{0-20°C}$$

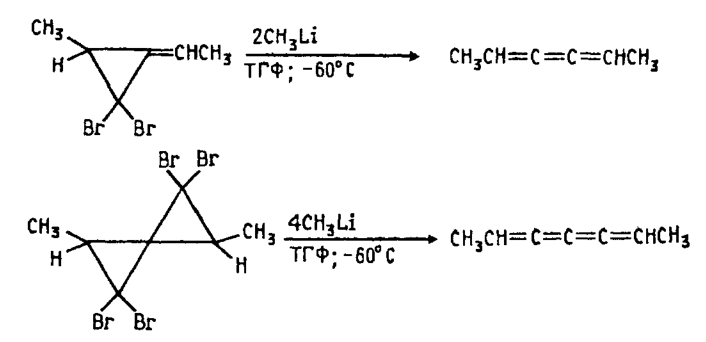
$$(CH_3)_2C{=}C{=}C(CH_3)_2 + CHCl_3 + NaOH \xrightarrow[(CHCl_3-H_2O);\,40°C]{(C_2H_5)_3\overset{\oplus}{N}CH_2C_6H_5\ Cl^{\ominus}}$$

(90%)

7.5.3. ВЫСШИЕ КУМУЛЕНЫ

Продукты присоединения дихлоркарбена и особенно дибромкарбена к алленам могут быть использованы для синтеза высших кумуленов – 1,2,3-триенов и 1,2,3,4-тетраенов – дегидрогалогени-

рованием под действием метиллития:



Применяя последовательно присоединение дибромкарбена к кумулированным триенам и тетраенам и реакцию образующихся аддуктов с метиллитием, удалось получить ряд кумуленов, содержащих большое число кумулированных двойных связей.

При кумулированной системе двойных связей в зависимости от числа таких связей попеременно реализуется или геометрическая *Z*,*E*-изомерия (*n* — нечетное число), или хиральность алленового типа (*n* — четное число). В первом случае заместители X и Y на обоих концах кумулена находятся в одной плоскости; во втором случае пары заместителей X и Y располагаются в перпендикулярных плоскостях, как в аллене, т. е. возникает хиральная ось:

$$(X)(Y)C{=}\left(C{=}C\right)_n{=}C(X)(Y)$$

По мере роста числа кумулированных двойных связей уменьшается барьер *Z*,*E*- или *R*,*S*-изомеризации. Так, при $X{=}C_6H_5{-}$ и $Y{=}(CH_3)_3C{-}$ энтальпия изомеризации $\Delta H^{\neq}$ уменьшается с 62,15 ккал/моль при $n = 1$ до 45,1 ккал/моль ($n = 2$), 26,3 ккал/моль ($n = 3$), 25,1 ккал/моль ($n = 4$) и 19,1 ккал/моль ($n = 5$).

Учебное издание

Реутов Олег Александрович, **Курц** Александр Леонидович,
Бутин Ким Петрович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
в 4-х частях
Часть 1

Редактор *Г. Г. Есакова*
Художники *В. А. Чернецов, Н. С. Шувалова*
Художественный редактор *О. Г. Лапко*

Оригинал-макет подготовлен С. А. Янковой и О. Г. Лапко в пакете LaTeX 2ε
с использованием кириллических шрифтов LH семейства Computer Modern

Художественное оформление серии выполнено Издательством Московского университета и издательством «Проспект» по заказу Московского университета

Подписано в печать 15.12.04. Формат 60 × 90/16. Усл. печ. л. 35,50.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 3000 экз. Заказ 3897

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»
Адрес для переписки: Москва, 119071, а/я 32
Телефон (095)955-0398, e-mail: Lbz@aha.ru, http://www.Lbz.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов в полиграфической фирме «Полиграфист».
160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, 3.